KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MAKİNA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

ANAEROBİK FERMANTASYONLA ELDE EDİLEN BİYOGAZDA NEM VE HİDROJEN SÜLFÜRÜN GİDERİMİNİN DENEYSEL İNCELENMESİ

SELMAN ÇAĞMAN

KOCAELİ 2014

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

ANAEROBİK FERMANTASYONLA ELDE EDİLEN BİYOGAZDA NEM VE HİDROJEN SÜLFÜRÜN GİDERİMİNİN DENEYSEL İNCELENMESİ

SELMAN ÇAĞMAN

Prof.Dr. H. İbrahim SARAÇ **Danışman, Kocaeli Üniv.**	.....
Prof.Dr. H. Rıza GÜVEN **Jüri Üyesi, İ.Ü.**	.....
Doç.Dr. Cenk ÇELİK **Jüri Üyesi, Kocaeli Üniv.**	.....
Prof.Dr. Muhiddin CAN **Jüri Üyesi, Uludağ Üniv.**	.....
Prof.Dr. Ahmet ERDİL **Jüri Üyesi, Kocaeli Üniv.**	.....

Tezin Savunulduğu Tarih: 24.10.2014

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Günümüz enerji kaynaklarının hızla tükeniyor olması nedeniyle yenilenebilir enerji kaynaklarına olan ilgi son yıllarda gittikçe artmış durumdadır. Bu yenilenebilir kaynaklardan bir tanesi de biyogazdır. Biyogaz tesislerine yönelik devlet destekli teşvik mekanizmasının olması ve ülkemizde potansiyelinin yüksek olması nedeniyle bu tarz biyogaz tesislerinin sayısının artacağı öngörülmektedir. Ancak biyogazın içeriğindeki kalorilik değeri olmayan gaz bileşenlerinin ayrıştırılması gerekmektedir. Bu çalışma kapsamında, biyogaz içerisindeki hidrojen sülfür ve nem biyogazdan uzaklaştırılmaya çalışılacaktır. Bunun için ters akışlı dolgulu kolon sistemi geliştirilmiş olup; kolonda yapılan denemelere ait saflaştırma verimleri karşılaştırılmıştır.

Bu tezin ortaya çıkmasındaki eşsiz katkı ve yönlendirmelerinden dolayı danışman hocam Sayın Prof. Dr. Halil İbrahim SARAÇ'a sonsuz şükran ve teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam süresince farklı zamanlarda gerçekleştirdiğimiz tez izleme komitesine katılım sağlayan ve beni olumlu tavsiyeleriyle yönlendiren değerli hocalarım Sayın Prof. Dr. Hasan Rıza GÜVEN ve Sayın Doç. Dr. Cenk ÇELİK'e

Gerek akademik hayatım gerekse profesyonel iş hayatımda bana destek veren, cesaretlendiren ve sürekli yanımda olan hocam Sayın Prof. Dr. Durmuş KAYA'ya

Çalışma hayatımda önemli yer tutan mesai arkadaşlarım ve dostlarım, Volkan ÇOBAN, Muharrem EYİDOĞAN ve Bilgin SARAÇ'a

Bugünlere gelmemde maddi ve manevi emeği olan annem, babam, kardeşim ve tüm aileme,

Hayat arkadaşım biricik eşim Nida'ya ve dünya tatlısı oğullarım Ali Mirza ve Beyazıt'a

Sonsuz şükranlarımı sunarım.

Ekim – 2014 Selman ÇAĞMAN

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR i
İÇİNDEKİLER ii
ŞEKİLLER DİZİNİ iii
TABLOLAR DİZİNİ v
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ vi
ÖZET viii
ABSTRACT ix
GİRİŞ 1
1. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI 4
1.1. Biyogazın Saflaştırılması 4
1.2. Biyogazdaki Hidrojen Sülfür 7
1.3. Suyun Biyogazdan Uzaklaştırılması 10
1.4. H_2S Giderme Yöntemleri 11
1.4.1. Biyolojik giderim 11
1.4.2. Biyogaz fermantörüne demir klorür eklemek 14
1.4.3. Demir pelletler ile adsorpsiyon 15
1.4.4. Membran seperasyonu 15
1.4.5. Biyolojik ayrıştırma 16
1.5. Sıvı ile Absorpsiyon: Fiziksel Metot 17
1.6. Sıvı ile Absorpsiyon: Kimyasal Metot 21
1.7. Yöntemlerin Farklılıkları ve Karşılaştırılması 21
1.8. Literatürdeki Benzer Çalışmalar 25
2. TASARIMI YAPILAN KOLONUN ChemCAD İLE ANALİZİ 32
2.1. ChemCAD Simülasyonu ve Sonuçlar 33
3. MALZEME VE YÖNTEM 36
3.1. Gaz Saflaştırma Kolonu Tasarımı 36
3.1.1. Basınç düşüşü ve kolon ebat hesabı 37
3.2. Deney Düzeneği 42
3.2.1. Dolgu malzemesi 50
3.2.2. Ekonomik analiz 51
4. BULGULAR VE TARTIŞMA 54
4.1. Deney Sonuçları 54
4.1.1. Metal talaşı ile yapılan denemeler 54
4.1.2. Sıvı miktarının gaz miktarına oranı 68
4.1.3. Deneme kayıpları 71
4.1.4. Yeşil klasik fiber ile yapılan denemeler 73
4.2. Deneysel Hata Analizi 75
4.3. Denemeler Sonucunda Elde Edilen Çıktılar 76
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 79
KAYNAKLAR 82
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER 86
ÖZGEÇMİŞ 88

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Biyogazdan biyometana dönüşüm sürecindeki basamakları 6
Şekil 1.2. Saflaştırma işlemi 7
Şekil 1.3. Fermantördeki sülfür görünümü ve hava kompresörü 12
Şekil 1.4. H_2S miktarı ile fermantöre verilecek hava miktarı 12
Şekil 1.6. Aktif karbon filtre biyogaz hattı üzerinde görülmektedir 17
Şekil 1.8. Suyun tekrar kullanılmadığı proses 20
Şekil 1.9. Basınç salınımlı absorpsiyon (PSA) kolonları 24
Şekil 1.10. Deney düzeneği akış diyagramı 26
Şekil 1.11. CO_2 ve H_2S'in su ile absorbsiyon sonuçları 27
Şekil 2.1. ChemCAD program görüntüsü 32
Şekil 2.2. 1 nolu ChemCAD deneme çıktısı 33
Şekil 2.3. 2 nolu ChemCAD deneme çıktısı 33
Şekil 2.4. 3 nolu ChemCAD deneme çıktısı 34
Şekil 2.5. 4 nolu ChemCAD deneme çıktısı 34
Şekil 2.6. 5 nolu ChemCAD deneme çıktısı 34
Şekil 2.7. 6 nolu ChemCAD deneme çıktısı 35
Şekil 3.1. Kolonda taşma ve basınç düşmesine ait korelasyon 37
Şekil 3.2. Absorpsiyonlu kolonda X ve ε değerleri 39
Şekil 3.3. Absorpsiyonlu kolonda basınç düşüşü 41
Şekil 3.4. Deneysel düzenek genel akış şeması 42
Şekil 3.5. Deney düzeneği genel görünümü 43
Şekil 3.6. Kolonun açık ve kapalı olarak görünümü 44
Şekil 3.7. Kolonun detay çizimleri-1 44
Şekil 3.8. Kolonun detay çizimleri-2 45
Şekil 3.9. Kolonun detay çizimleri-3 45
Şekil 3.10. Kolon görüntüsü 46
Şekil 3.11. Kolon giriş ve çıkışları 46
Şekil 3.12. Nem alma kolonu çizimi ve görüntüsü 47
Şekil 3.13. Gaz numune torbası 47
Şekil 3.14. Gaz kompresörü 48
Şekil 3.15. Gaz akış ölçer 48
Şekil 3.16. Su akış ölçer 49
Şekil 3.17. Su pompası 49
Şekil 3.18. Gaz analiz cihazı 49
Şekil 3.19. Dolgu malzemeleri 51
Şekil 3.20. Dolgu malzemeleri kolon içerisindeki görüntüsü 51
Şekil 3.21. Su ile absorpsiyon saflaştırma tesisi ilk yatırım maliyeti 52

Şekil 3.22. Su ile absorpsiyon saflaştırma tesisi işletme elektrik ihtiyacı 52
Şekil 4.1. 0,042 lt/dk su, 1 lt/dk biyogaz, beş ayrı deneme sonucu 55
Şekil 4.2. 0,042 lt/dk su, 2 lt/dk biyogaz, beş ayrı deneme sonucu 55
Şekil 4.3. 0,042 lt/dk su, 3 lt/dk biyogaz, beş ayrı deneme sonucu 56
Şekil 4.4. 0,042 lt/dk su, 4 lt/dk biyogaz, beş ayrı deneme sonucu 56
Şekil 4.5. 0,067 lt/dk su, 1 lt/dk biyogaz, beş ayrı deneme sonucu 57
Şekil 4.6. 0,067 lt/dk su, 2 lt/dk biyogaz, beş ayrı deneme sonucu 57
Şekil 4.7. 0,067 lt/dk su, 3 lt/dk biyogaz, beş ayrı deneme sonucu 58
Şekil 4.8. 0,067 lt/dk su, 4 lt/dk biyogaz, beş ayrı deneme sonucu 58
Şekil 4.9. 0,083 lt/dk su, 1 lt/dk biyogaz, beş ayrı deneme sonucu 59
Şekil 4.10. 0,083 lt/dk su, 2 lt/dk biyogaz, beş ayrı deneme sonucu 59
Şekil 4.11. 0,083 lt/dk su, 3 lt/dk biyogaz, beş ayrı deneme sonucu 60
Şekil 4.12. 0,083 lt/dk su, 4 lt/dk biyogaz, beş ayrı deneme sonucu 60
Şekil 4.13. 0,1 lt/dk su, 1 lt/dk biyogaz, beş ayrı deneme sonucu 61
Şekil 4.14. 0,1 lt/dk su, 2 lt/dk biyogaz, beş ayrı deneme sonucu 61
Şekil 4.15. 0,1 lt/dk su, 3 lt/dk biyogaz, beş ayrı deneme sonucu 62
Şekil 4.16. 0,1 lt/dk su, 4 lt/dk biyogaz, beş ayrı deneme sonucu 62
Şekil 4.17. 0,15 lt/dk su, 1 lt/dk biyogaz, beş ayrı deneme sonucu 63
Şekil 4.18. 0,15 lt/dk su, 2 lt/dk biyogaz, beş ayrı deneme sonucu 63
Şekil 4.19. 0,15 lt/dk su, 3 lt/dk biyogaz, beş ayrı deneme sonucu 64
Şekil 4.20. 0,15 lt/dk su, 4 lt/dk biyogaz, beş ayrı deneme sonucu 64
Şekil 4.21. 0,042 lt/dk su debisi için deneme sonuçları 66
Şekil 4.22. 0,067 lt/dk su için deneme sonuçları 66
Şekil 4.23. 0,083 lt/dk su için deneme sonuçları 67
Şekil 4.24. 0,1 lt/dk su için deneme sonuçları 67
Şekil 4.25. 0,15 lt/dk su için deneme sonuçları 68
Şekil 4.26. 0,042 lt/dk su debisi için L/G oranları 69
Şekil 4.27. 0,067 lt/dk su debisi için L/G oranları 69
Şekil 4.28. 0,083 lt/dk su debisi için L/G oranları 70
Şekil 4.29. 0,1 lt/dk su debisi için L/G oranları 70
Şekil 4.30. 0,15 lt/dk su debisi için L/G oranları 71
Şekil 4.31. 0,083 lt/dk su, 1 lt/dk biyogaz, beş ayrı deneme sonucu 73
Şekil 4.32. 0,083 lt/dk su, 4 lt/dk biyogaz, beş ayrı deneme sonucu 74
Şekil 4.33. 0,1 lt/dk su, 3 lt/dk biyogaz, beş ayrı deneme sonucu 74

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 1.1. Doğalgaz ve biyogazın özelliklerinin karşılaştırılması 5
Tablo 1.2. Hidrojen sülfüre ait bazı karakteristikler..... 8
Tablo 1.3. Hidrojen sülfürün değişik konsantrasyonlardaki davranışı..... 8
Tablo 1.4. Biyogazın kullanım alanına göre istenen değerleri..... 9
Tablo 1.5. Motorlu taşıtlarda kullanılabilmesi için biyogaz özellikleri 10
Tablo 1.6. H_2S giderim teknikleri..... 11
Tablo 1.7. Gazların sudaki Henry kanunu sabiti 17
Tablo 1.8. Gazların çözünürlük değerleri..... 18
Tablo 1.9. Su ile yıkama prosesinde ihtiyaç olunan su miktarları..... 21
Tablo 1.10. Farklı proseslerin karşılaştırmaları 22
Tablo 1.11. Saflaştırma proseslerinin karşılaştırılması..... 23
Tablo 1.12. Beş farklı metodun karşılaştırmalı tablosu 24
Tablo 3.1. Gaz analiz cihazı özellikleri 50
Tablo 3.2. Saflaştırma tesisi için bütçe tablosu 53
Tablo 4.1. Dolgu malzemesinin metal talaşı olarak kullanıldığı denemeler 65
Tablo 4.2. Metan gazı hacimsel değerleri..... 72
Tablo 4.3. Ölçümlerdeki hata miktarları 76

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

A_{kol} : Kolon alanı
aq : Çözelti
D_{kol} : Kolon çapı
f : Taşma oranı
F : Dolgu faktörü
g : Yer çekimi ivmesi
G : Biyogaz
kWh/Nm^3 : Kilowatt saat/normal metreküp
kg/Nm^3 : Kilogram/normal metreküp
kPa : Kilopascal
kWhel/m³ : Kilowattsaat/metreküp
$kg/m^2.s$: Kilogram/metrekare saniye
kg/m^3 : Kiogram/metreküp
L : Yıkama Suyu
L/G : Sıvı miktarının gaz miktarına oranı
lt/dk : Litre/dakika
lt/m^3 : Litre/metreküp
mg/Nm^3 : Miligram/normal metreküp
Mgaz : Biyogaz debisi
MJ/Nm^3 : Megajoule/normal metreküp
MJ/kg : Megajoule/kilogram
MJ/dk : Megajoule/dakika
mmol/kg.bar : Milimol/kilogram bar
m^3/Nm^3 : Metreküp/normal metreküp
m^2/m^3 : Metrekare/metreküp
N’ : Gazın kolon içindeki kütlesel akış hızı
N’iş : İşletme koşullarındaki kütlesel akış hızı
Nm^3/h : Normal metreküp/saat
Pa.s : Pascal saniye
ppm : Milyonda bir kısım
R, x_1 : Bağımsız değişkenlerin bir fonksiyonu
W_R : Farklı bağımsız değişkenlerden dolayı ortaya çıkan toplam hata
W_1 : Bağımsız değişkenlerin belirsizliği
ε : Sıvı ve gaz akışkanın özelliklerine ilave olarak kullanılan dolgu malzemesinin de özelliklerini içeren bir fonksiyon
ρgaz : Kullanılacak gazın yoğunluğu
ρsu : Kullanılacak suyun yoğunluğu
ϕ : Yıkama amaçlı kullanılan akışkanın suyun yoğunluğuna oranı
Φ : Nem oranı
μsu : Akışkanın vizkozite değeri

Kısaltmalar

N_2	: Azot
NH_3	: Amonyak
N,P,K	: Azot, Fosfor, Potasyum
C_4H_{10}	: Bütan
CNG	: Compressed Natural Gas (Sıkıştırılmış Doğalgaz)
Fe	: Demir
FeS	: Demir Sülfür
Fe_2O_3	: Demir (III) Oksit
Fe-EDTA	: Demir-edta Şelatı
C_2H_6	: Etan
HS	: Hidrojen Sülfür İyonu
H_2	: Hidrojen
H_2S	: Hidrojen Sülfür
H_3O^+	: Hidronyum
Cl	: Klor
S	: Kükürt
CO	: Karbon Monoksit
CO_2	: Karbon Dioksit
SO_2	: Kükürt Dioksit
LPG	: Liquid Petroleum Gas (Sıvılaştırılmış Petrol Gazı)
CH_4	: Metan
NO_x	: Nitrik Oksit
O_2	: Oksijen
OSHA	: Occupational Safety & Health Administration (İş Sağlığı ve Güvenliği Ajansı)
C_5H_{12}	: Pentan
KI	: Potasyum İyodür
C_3H_8	: Propan
PSA	: Pressure Swing Absorption (Basınç Salınımlı Absorpsiyon)
H_2SO_4	: Sülfürik Asit
NaOH	: Sodyum Hidroksit

ANAEROBİK FERMANTASYONLA ELDE EDİLEN BİYOGAZDA NEM VE HİDROJEN SÜLFÜRÜN GİDERİMİNİN DENEYSEL İNCELENMESİ

ÖZET

Birincil enerji kaynaklarının tükenmekte olması ile enerji arzının azalması, dünya nüfusundaki hızlı artışın enerji talebinin artması sonucunu doğurması bilim dünyası alternatif enerji kaynaklarına yönelmiştir. Yenilenebilir olan bu kaynaklar içerisinde biyogaz, ülkemiz için umut vaat eden bir enerji fırsatıdır. Anaerobik (havasız) ortamda ortaya çıkan biyogazın, enerjiye dönüşüm prosesinde en önemli adım ise biyogazın saflaştırılmasıdır. Bu çalışma kapsamında biyogazın saflaştırılmasının incelenmesi için 1.000 ppm H_2S içeren biyogaz karışım (%55 CH_4, %44,9 CO_2) gazı, çapı 1,7 cm, yüksekliği ise 7,5 cm olarak tasarlanan dolgu kolonundan ters akışlı olarak su ile saflaştırma işlemine tabii tutulmuştur. Saflaştırma denemeleri su debisi için 0,042-0,067-0,083-0,1-0,15 lt/dk, gaz için 1-2-3-4 lt/dk olmak üzere farklı debilerde yapılmıştır. Yapılan denemeler içerisinde en yüksek saflaştırma verimi ise 0,1 lt/dk su, 2 lt/dk gaz debisiyle yapılan denemede elde edilmiştir. Kolona giren 1.000 ppm H_2S içeriğindeki gaz bileşimi kolon çıkışında 84 ppm olarak çıkmıştır. Bu deneme için saflaştırma verimi %91,6 seviyelerine kadar ulaşmıştır.

Anahtar Kelimeler: Biyogaz Saflaştırma, Dolgulu Kolon, Hidrojen Sülfür Giderimi.

EXPERIMENTAL ANALYSIS OF MOISTURE AND HYDROGEN SULPHIDE REMOVAL IN BIOGAS OBTAINED FROM ANAEROBIC FERMENTATION

ABSTRACT

As a result of decrease in energy supply due to primary energy sources depletion and the increase in energy demand due to world population increase has led the scientific world to alternative energy sources. Biogas, as one of those renewable energy sources, is a promising energy opportunity. The most important step in biogas to energy process is biogas purification. In this study, a mix biogas (%55 CH_4, % 44,9 CO_2) with a content of 1.000 ppm H_2S was purified with water in a counter flow packed column diameter 1,7 cm and height 7,5 cm. Purification trials were done accordingly 0,042-0,067-0,083-0,1-0,15 lt/min for water, 1-2-3-4 lt/min for biogas. The highest purification efficiency was obtained at 0,1 lt/min of water and 2 lt/min biogas flow rate trial. The input concentration of biogas was 1.000 ppm and the output was 84 ppm. In this trial, purification efficiency was reached up to 91,6 %.

Keywords: Biogas Purification, Packed Column, Hydrogen Sulphide Removal.

GİRİŞ

Dünya nüfusunun her geçen gün çoğalması, sanayi sektörlerinin yaygınlaşması ve çeşitlenmesi, insani ihtiyaç ve yaşam standardının yükselmesi sonucunda enerji tüketimi artmaktadır. Bunun yanında 2003 yılı verilerine göre dünya enerji üretiminin %86'sı fosil kökenli kaynaklardan sağlanmıştır. Mevcut trendin devam etmesi durumunda ise petrol rezervlerinin 40, doğalgazın 60, kömürün ise 230 yıllık ömrünün kaldığı tahmin edilmektedir [1]. Fosil kökenli enerji kaynaklarının yakın bir gelecekte tükenecek olması bu kaynakların verimli olarak kullanımının yanı sıra yenilenebilir enerji kaynaklarının ve teknolojilerinin çeşitlendirilmesi önemlidir. Rüzgâr, güneş, su, biyokütle gibi kaynaklar kullanılarak yenilenebilir enerjinin kullanımı yaygınlaştırılmıştır. Özellikle ekonomisi tarım ve hayvancılığa dayalı ülkelerde, yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımı ülke enerji arzının azaltılması açısından büyük önem arz etmektedir. Bu ülkelerin yaygın olarak kullandığı yenilenebilir enerji kaynaklarından birisi de biyogazdır.

Biyogaz, maddelerin organik yapıdaki kısımlarının anaerobik (oksijensiz) ortamda fermantasyonu sonucu oluşan bir gazdır. İçeriğinde büyük oranda bulunan metan gazı sayesinde potansiyel bir enerji kaynağıdır. Yalnız üretimi esnasında sadece metan değil aynı zamanda karbondioksit, azot, hidrojen sülfür ve nem biyogaz içeriğindeki diğer bileşenleri oluşturmaktadır [2].

Diğer taraftan biyogaz yakılmadan atmosfere salındığında içeriğindeki metan gazının sera gazı etkisi olduğundan çevresel açıdan CO_2'ye göre 20 kat daha zararlı bir etkiye sahiptir [2]. Biyogaz emisyonlarının azaltılması için gaz bacasında yakma veya alternatif olarak biyogazın saflaştırılarak kullanılması önem arz etmektedir. Saflaştırma olarak bilinen işlem sayesinde biyogaz, çoğunlukla metan ve kısmen diğer biyogaz bileşenleri kalacak şekilde işlem görmesidir.

Burada biyogazın kullanılacağı yere göre saflaştırma işlemleri değişik uygulamalarla gerçekleştirilmektedir. Saflaştırma işlemi biyogaz bileşenlerinden H_2S, CO_2, NH_3 ve nemi hedef alarak bu bileşenlerin tamamen ya da kısmen biyogazdan uzaklaştırılmasına olanak sağlamaktadır. Tablo 1.1'de içeriği verilen biyogaz bileşenlerine ait özellikler aşağıda kısaca verilmiştir:

-CH_4 (metan) gazı yanabilen bir gazdır. Zehirli olmayıp, kokusuz ve havadan hafif bir gazdır. Yandığında mol olarak eşit sayıda CO_2 ve H_2O'ya dönüşür.

-CO_2 (karbon dioksit) ise inert, kokusuz, renksiz ve havadan daha ağır bir gazdır. 5.000 ppm güvenli çalışma standart miktarıdır. CO_2'nin biyogazda yüksek miktarda olması biyogazın kalorifik değerini düşürür [3].

-H_2S (hidrojen sülfür) renksiz bir gazdır. Havadan ağır olup düşük seviyelerde bile tehlikelidir. Düşük miktarlarda bu gaz çürük yumurta gibi kokar. Yüksek konsantrasyonda ise kokusuzdur. Zehirli olması yanında korozif bir gaz olması nedeniyle biyogaz yakılırken sorun teşkil eder. H_2S yakıldığında SO_2'ye döner ki bu da oldukça zehirli bir gazdır.

-NH_3 (amonyak) havadan daha hafif bir gazdır. Güvenli çalışma standart miktarı ise 10 ppm'dir. Gaz motoru ya da gaz bacasında yakıldığında NO_x şeklinde ürünler oluşur. Normalde biyogazda NH_3 konsantrasyonu düşüktür.

-Su buharı tek başına değil ama NH_3 ile birleştiğinde zararlı bir ürüne dönüşebilmektedir [4].

Biyogazın içerisindeki gazlar ve oranları şu şekildedir.

-CH_4 (Metan)	: % 54-80
-CO_2 (Karbondioksit)	: % 20-45
-N_2 (Azot)	: % 0- 1
-H_2 (Hidrojen)	: % 1-10
-CO (Karbon monoksit)	: % 0,1
-O_2 (Oksijen)	: % 0,1
-H_2S (Hidrojen sülfür)	: Eser miktarda

Bu bileşiklerden hidrojen sülfür, biyogaz yakıt olarak değerlendirilmeden önce mutlaka biyogazdan uzaklaştırılmalıdır [5,6].

Biyogaz üretim teknolojisi bilinen bir teknoloji olup biyogazın enerji dönüşümü prosesinde biyogazın saflaştırılması önemli bir safhadır. Endüstriyel saflaştırma tesislerinin aksine yatırım ve işletme maliyeti düşük olan, çalışma parametreleri kontrol edilebilir ve otomasyon sistemine gerek duyulmayan bir saflaştırma sistemi üzerine bir tez çalışması yapılmıştır.

Bu tez kapsamında hidrojen sülfürün uzaklaştırılması için su ile yıkama yada absorpsiyon prosesi kullanılmıştır. Bu amaçla tasarlanan bir dolgulu kolonda yapılan saflaştırma denemelerinin sonuçları paylaşılmıştır. Bu çalışma sayesinde düşük kapasiteli biyogaz tesislerinde endüstriyel ürünlerin aksine düşük maliyetli ve endüstriyel saflaştırma metot verimine yakın verimde bir saflaştırma sistemi tasarımı gerçekleştirilmiştir.

1. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

1.1. Biyogazın Saflaştırılması

Biyogaz elde edildikten sonra yakılarak ısı, içten yanmalı motorlarda yakıt olarak kullanarak elektrik ve mekanik güç etmek mümkündür. Ancak biyogazın yakıt gibi kullanılabilmesi için saflaştırma işlemi gerekmektedir. Biyogazın yanması için $1m^3$ biyogaza 5,7 m^3 hava gereklidir (tam yanma 1 kg CH_4 için 14,5 kg hava gereklidir) [7,8]. Saflaştırma işlemi biyogaz içindeki nem, H_2S, CO_2 ve diğer yanma reaksiyonuna girmeyen gaz bileşenlerini biyogazdan uzaklaştırarak biyogazın ısıl değerinin mümkün olduğu kadar yükselmesine yöneliktir. Çünkü bu bileşenler biyogaz içerisinde ne kadar fazla olursa biyogazın ısıl değeri o denli azalmaktadır. Biyogazın saflaştırılmasıyla aşağıda verilen sonuçlar hedeflenmektedir [9,10].

-Alt ısıl değerin yükseltilmesi ve bu sayede birim yakıt başına elde edilen enerjinin arttırılması,

-H_2S, su ve amonyak nedeniyle oluşabilecek korozif etkilerin minimize edilmesi,

-Soğuk havalarda gaz içindeki su nedeniyle oluşabilecek buzlanmanın önüne geçmek,

-Gaz kalitesinin standart hale getirilmesidir.

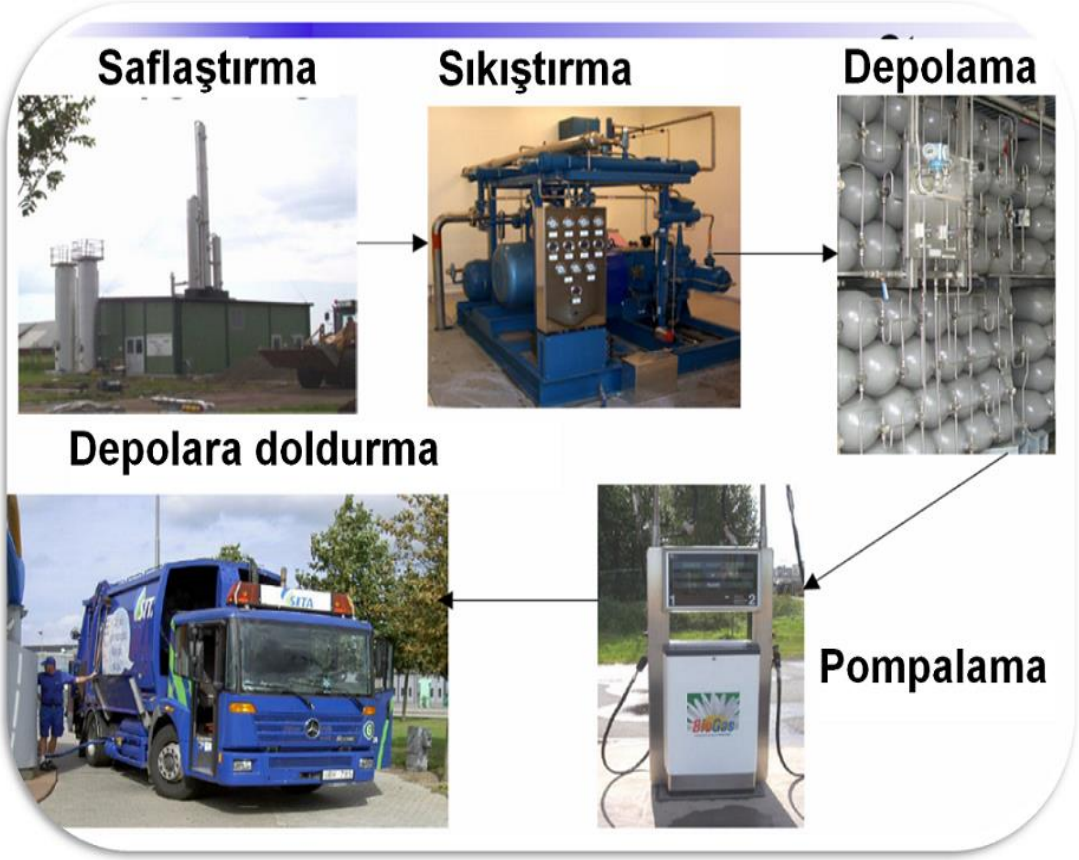
Saflaştırma işlemi sayesinde biyogaz tıpkı doğalgaz gibi enerji verici, kalorisi yüksek bir yakıt halini almaktadır. Tablo 1.1'de biyogaz ve doğalgaz özellikleri açısından karşılaştırılma yapılarak hacimce içerik, kalorifik değer gibi değerler sunulmuştur [11].

Tablo 1.1. Doğalgaz ve biyogazın özelliklerinin karşılaştırılması

Parametre	**Birim**	**Doğalgaz**	**Biyogaz (%60 CH_4, %38 CO_2, %2 diğer)**
CH_4 (Metan)	% Hacimce	92.0	55-70
C_2H_6 (Etan)	% Hacimce	5,1	0
C_3H8 (Propan)	% Hacimce	1,8	0
C_4H_{10} (Bütan)	% Hacimce	0.9	0
C_5H_{12} (Pentan)	% Hacimce	0.3	0
CO_2 (Karbondioksit)	% Hacimce	0.61	35-45
N_2 (Azot)	% Hacimce	0.32	0-2
H_2S (Hidrojen sülfür)	ppm	1	0-10.000
NH_3 (Amonyak)	mg/Nm^3	0	0-450
Çiğ noktası sıcaklığı	^oC	-5	60-160
Net kalorifik değer	MJ/Nm^3	39.2	23,3
		10,89	6,5
		48.4	20,2
	kWh/Nm^3	0.809	1,16
	MJ/kg	54.8	27,3
Yoğunluk	Kg/Nm^3	0.809	1,16
Wobbe Index (W)	MJ/Nm^3	54.8	27,3

Tablo 1.1'deki özelliklere göre biyogaz, doğalgaza göre nispeten daha düşük kalorifik değeri olsa da yenilenebilir olması nedeniyle alternatif bir kaynaktır. Biyogazın yakıt olarak kullanılabilmesi saflaştırma işlemleri sonucunda

sağlanmaktadır. Saflaştırma işlemi sonucunda biyometan elde edilmekte olup basamaklar Şekil 1.1.'de sunulmuştur [11].



Şekil 1.1. Biyogazdan biyometana dönüşüm sürecindeki basamakları

Saflaştırma için birçok farklı uygulama kullanılmaktadır fakat en uygun çözümü sağlayacak metot tercihi önemlidir. Bazen tek bir metot yerine birkaç metot da beraber tercih edilebilir. Saflaştırma işlemi için metot seçerken şu değişkenleri dikkate almak gerekir [12]:

-Saflaştırılacak biyogaz içerisindeki nem, hidrojen sülfür miktarı

-Biyogazın basınç, sıcaklık ve kompozisyonu

-Biyogaz içerisindeki hidrojen sülfürün karbondioksite miktar olarak oranı

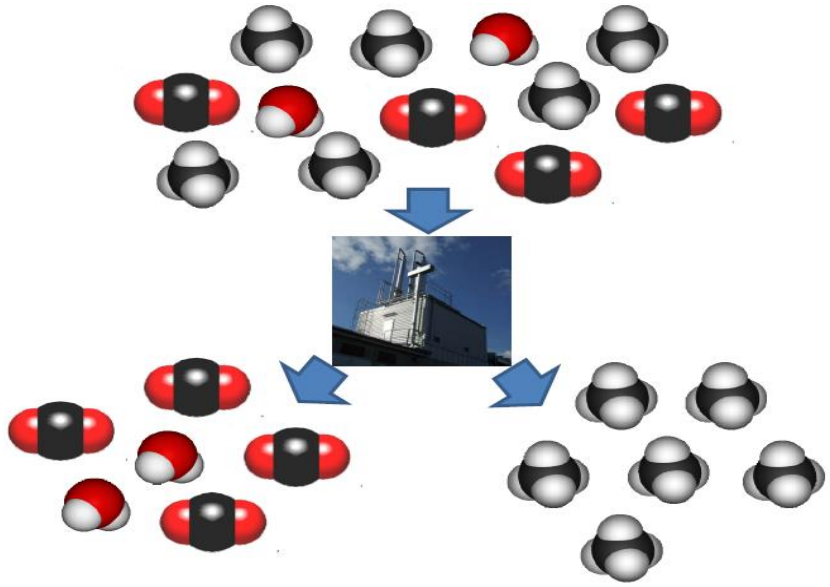
-Gazın hacmi/debisi

-Çıkışta istenen biyogaz kalitesi

-Ekonomik mertebe

-Çevresel şartların seçilecek metoda uygunluğu ve etkileşimleri

Şekil 1.2.'de sağ tarafta görülen siyah moleküller metan molekülleri olup soldakiler ise istenmeyen ve ayrıştırma işleminde biyogazdan ayrıştırılan enerji değeri olmayan moleküllerdir [12]. Bu moleküllerin birbirinden ayrıştırılması saflaştırmanın temel gayesidir.



Şekil 1.2. Saflaştırma işlemi

1.2. Biyogazdaki Hidrojen Sülfür

Biyogaz, doğalgaz gibi içeriğindeki metan sayesinde enerji içerikli yakıt olarak elektrik, ısı veya diğer proseslerde kullanılmaktadır. Yalnız biyogazı yakarak kullanılırken içerisindeki hidrojen sülfür yandığında kirletici olan sülfür dioksiti (SO_2) oluşturur. Atmosferdeki su ile SO_2 birleştiğinde asit yağmurları oluşumuna neden olmakta bu da doğal kaynakları ve tarımsal faaliyetleri olumsuz etkilemektedir. Buradan yola çıkarak biyogazın enerji içeriğini çevresel sıkıntılara neden olmadan kullanabilmek adına bileşimindeki H_2S gazı uzaklaştırılmalıdır.

H_2S fermantasyon sürecinde materyal (subsrat) olarak gübre, proteince zengin ve diğer sülfür içerikli bileşiklerce zengin materyal kullanılan tesislerde oluşur ve miktarı kullanılan materyale bağlı olarak %0,1 ile %2 (hacimsel) arasında değişmektedir [4]. H_2S'in biyogazdan uzaklaştırılması için kullanılan birçok ticari uygulama mevcuttur ancak bu teknolojiler oldukça yüksek maliyetli olduklarından,

saflaştırma işlemi toplamda biyogazdan elde edilen gelirin azalmasına neden olmaktadır.

Rahatsız edici kokusu dışında H_2S oldukça korozif bir gaz olup teneffüs edilmesi durumunda kandaki enzimlerle reaksiyona girerek hücresel solunumu etkileyip kısmi felç, baygınlık ve ölüme kadar sonuçlanabilen durumlara neden olmaktadır. 15-50 ppm seviyelerindeki H_2S'i sürekli olara teneffüs etmek sonucunda baygınlık, baş ağrısı ve bulantıya, 200-300 ppm seviyelerinde koma ve bilinç kaybına neden olurken 700 ppm üzeri miktarlardaki H_2S'in 30 dakikadan fazla teneffüs edilmesi ölümle sonuçlanabilmektedir [14].

Hidrojen sülfür zehirli, kokulu ve oldukça korozif bir gazdır. Bazı özellikleri aşağıdaki Tablo 1.2 ve 1.3 'te verilmiştir. Bu karakteristikler nedeniyle H_2S'in giderimi yani biyogazdan uzaklaştırılması gerekmektedir [14].

Tablo 1.2. Hidrojen sülfüre ait bazı karakteristikler

Moleküler ağırlık	34.08
Havaya göre spesifik ağırlık	1.192
Kendiliğinden tutuşma sıcaklığı	250° C
Hava ile karışım patlama aralığı	% 4,5 ile 45,5
15 dk kadar kısa süreli maruz kalma (OSHA)	15 ppm
Ani olarak hayati tehlike (OSHA)	300 ppm

Tablo 1.3. Hidrojen sülfürün değişik konsantrasyonlardaki davranışı

H_2S Konsantrasyonu (ppm)	Etkisi
5	Kokusu kolayca hissedilir
10	Göz rahatsızlıkları
30	Çürük yumurta kokusu
100	2-15 dakikada koku hissinin kaybı
200-300	Nefes yolları ile ilgili rahatsızlıklar. Koku hissinde ani kayıp
500-700	Kendinden geçme hali ve muhtemelen 30-60 dakikada ölüm
700-1000	Hızlı kendinden geçiş ve solunumun durması
1000-2000	Ani kendinden geçiş ve 1-2 dakikada ölüm

Gerek çevresel etkiler gerekse biyogazın kullanılacağı motor ve ekipmanlarda korozyon nedeniyle yapacağı tahribat sebebiyle H_2S'in mutlaka istenen değerlere indirilmesi gerekmektedir. Tablo 1.4'te de biyogazın kullanım yerine göre talep edilen özellikleri verilmiştir.

Tablo 1.4. Biyogazın kullanım alanına göre istenen değerleri

Teknoloji	Biyogazda istenen özellikler
Isıtıcı kazanlar	H_2S < 1.000 ppm, 0,8-2,5 kPa basınç ve nem giderilmiş
İçten yanmalı motor	H_2S < 100 ppm, 0,8-2,5 kPa basınç, nem ve siloksanlar giderilmiş (Otto çevrimli motorlar dizel çevrimli motorlara göre H_2S'e daha hassastırlar)
Mikrotürbinler	H_2S 70.000 ppm seviyelerine kadar 520 kPa basınç, nem ve siloksanlar giderilmiş
Yakıt hücreleri	Polimer elektrolit membranlı yakıt hücresi: CO < 10 ppm, H_2S giderilmiş
	MCFC: H_2S < 10 ppm in fuel (H_2S < 0,5 ppm), Halojenler < 1 ppm
	Katı Oksitli Yakıt Pilleri: H_2S < 1 ppm, Halojenler < 1 ppm
Stirling motoru	H_2S < 1.000 ppm, 1-14 kPa basınç
Doğalgaz kalitesinde biyogaz	H_2S < 4 ppm, CH_4 > %95, CO_2 < %2 hacimsel, siloksanlar ve halojenler giderilmiş, > 3.000 kPa basınç

Özellikle İsveç'te biyogaz araçlarda yakıt olarak kullanılmakta olup araç üreticilerinin belirlediği gaz yakıt kalitesi bir kalite standardı sayesinde sağlanmıştır. Buna göre İsveç'te SS 15 54 38 : "Motor fuels – Biogas as fuel for high-speed otto engines" (Motor yakıtları-Biyogazın yüksek hızlı Otto motorlarda yakıt olarak kullanımı) adlı bir standart yürürlüktedir [15,16]. Sadece İsveç'te değil diğer bazı ülkelerde de araç yakıtı standardı geliştirilmiştir ve bu değerler Tablo 1.5'te verilmiştir.

Tablo 1.5. Motorlu taşıtlarda kullanılabilmesi için biyogaz özellikleri

Parametre	Birim	Fransa	İsviçre	İsveç
Alt ısıl değeri	MJ/Nm^3	38-46	-	45,5
Su içeriği (maks.)	mg/Nm^3	100	5	32
CH_4 (min.)	% (hacim)	97	96	97
CO_2 (maks.)	% (hacim)	2	-	3
O_2 (maks.)	% (hacim)	3,5	0,5	1
$CO_2 + O_2 + N_2$ (maks.)	% (hacim)	3	3	3
H_2S (maks.)	ppm	5	3,5	16,5
S	mg/Nm^3	-	14,3	-

1.3. Suyun Biyogazdan Uzaklaştırılması

Biyogazın sudan ayrıştırılması fiziksel metotlarla yapılmakta olup yoğuşan suyun ayrıştırılması ve gazın kurutulması şeklinde özetlenebilir. Suyun dışında saflığı bozan köpük, toz gibi diğer maddelerde eğer varsa ayrıştırılmalıdır. Borularda taşınırken yoğuşmanın oluşmasını engellemek için nem oranının (φ) %60 daha az olması gereklidir. Aksi takdirde oluşan yoğuşma ve diğer partiküller borularda korozyon ve tıkanmalara neden olabilir. Yoğuşan suyun biyogazdan ayrıştırılması için farklı metotlar vardır. Bunlar aşağıdaki şekilde olabilir [7]:

-Demister ile: sıvı partiküller mikro gözenekler yardımıyla ayrıştırma,

-Siklon seperatörü ile: gaz içindeki su zerrecikleri merkezkaç etkisi ile ayrıştırma,

-Nem tuzakları ile: biyogazdaki yoğuşan suyun yayılması ve tutulması,

-Gaz borularındaki su tutucular ile: biyogaz taşınırken borularda yoğuşan sular toplanarak gazdan uzaklaştırma,

-Silika ile adsorpsiyon: adsorpsiyon kurutucu kullanarak, su oldukça iyi bir şekilde gazdan ayrıştırılır. Biyogaz, içi silika dolu (çiğ noktası sıcaklığı -10/-20ºC) bir kolondan geçirilir. Genelde iki kolon aynı zamanda kullanılır. Bir kolon suyun adsorpsiyonu diğeri ise rejenerasyon için kullanılır.

-Glikol kurutma ünitesi (glikol kurutma) ile: bu proses ise suyu tutabilen tri-etilen-glikol ile gerçekleşir. Kullanılan glikol 200 ºC'de rejenerasyon ünitesine pompalanmaktadır.

Genellikle biyogaz soğutularak içerisindeki yoğuşan su uzaklaştırılmaktadır. Uygulamada olan bir diğer teknik ise toprağın altından geçirilen uzunca bir boru 1° eğimli yapılıp en düşük noktada bir kondensat tutucu (kuyu) bağlanmaktadır. Böylelikle düşük sıcaklıkta biyogaz içeriğindeki su yoğunlaşacaktır. Burada dikkat edilmesi gereken ise borunun ve kondensat kuyusunun donmaya karşı izoleli olması hususudur [15].

1.4. H_2S Giderme Yöntemleri

H_2S giderimi için farklı metotlar mevcuttur. Bunlar fiziksel, kimyasal, biyolojik, hem fiziksel hem de kimyasal olabilmektedir. Bu yöntemler aşağıdaki Tablo 1.6'da detaylı olarak sunulmuştur [17].

Tablo 1.6. H_2S giderim teknikleri

Teknik	Özellik
Biyogaz ortamına hava/oksijen dozajlama	Biyolojik
Fermantöre $FeCl_3$ dozajlama	Kimyasal
Fe_2O_3 pelletlerde adsorpsiyon	Fiziksel-kimyasal
Kimyasal absorpsiyon	Fiziksel-kimyasal
Demir solüsyonlarla absorpsiyon	Fiziksel-kimyasal
Kapalı sistem absorpsiyonu	Fiziksel-kimyasal
Membran ayrıştırma	Fiziksel
Biyolojik filtreleme	Biyolojik
Aktif karbon filtre	Fiziksel-kimyasal
Moleküler elek	Fiziksel

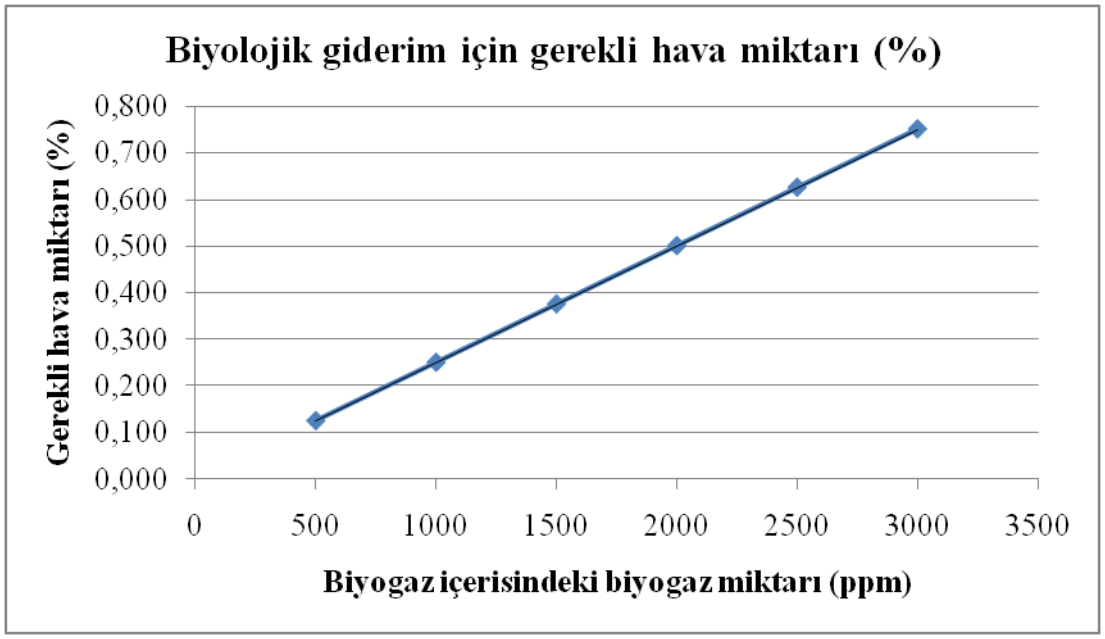
1.4.1. Biyolojik giderim

H_2S giderimi için oldukça basit bir teknik olup özel bir grup mikroorganizmanın H_2S'i elementel sülfüre havalı oksidasyon ile dönüştürmesiyle gerçekleşmektedir. Biyogazın depolandığı ortamın %2-6'sı oranında hava/oksijen verilerek gerçekleştirilmektedir. Prosesin verimliliği biyolojik aerobik oksidasyona yani H_2S'in elementel sülfür veya sülfata dönüşmesine bağlıdır. Şekil 1.3'te fermantör içinden bir görüntüde çatı bölgesinde nemli bölge görülmektedir [18]. Ayrıca nemli olan sıvı gübre yüzeyi veya sıvı yüzeyi de olabilir ancak 20 ºC'deki 20 m^3/gün debili biyogazın giderimi için 1 m^2'lik yüzeye ihtiyaç duyulmaktadır [13].



Şekil 1.3. Fermantördeki sülfür görünümü ve hava kompresörü

Ortama hava verilirken ihtiyaç olunduğu kadar verilmesi önemlidir. Şekil 1.4'te biyogaz ortamına verilecek havanın miktarına ilişkin grafik sunulmuştur [13]. Bu grafik uyarınca verilecek hava debisi tespit edilebilir.



Şekil 1.4. H_2S miktarı ile fermantöre verilecek hava miktarı

Sistemde gerçekleşen reaksiyon şöyledir:

$$2\ H_2S + O_2 \rightarrow 2\ S + 2\ H_2O \qquad (2.1)$$

$$2\ H_2S + 3O_2 \rightarrow 2H_2SO_3 \qquad (2.2)$$

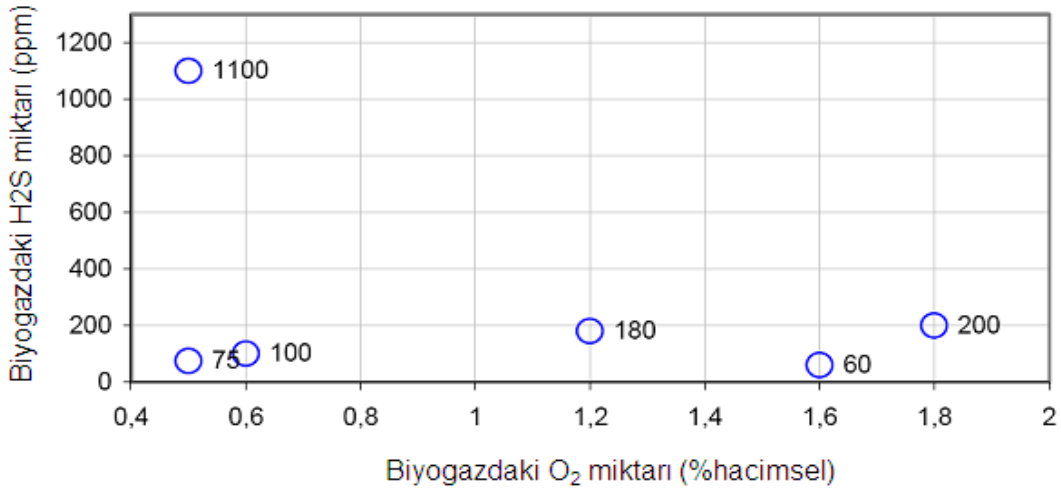
Denklem (2.1) ve (2.2)'de gösterildiği üzere teorik olarak 0,5 mol O_2 1 mol H_2S için, 1,5 mol O_2 1 mol H_2S için gerekmektedir [13]. Bakteri aktif hale gelecekse bunların suda çözünmesi gerekmektedir. Yani oksijen suda çözünmelidir ki bakteri kullanabilsin. Bu yöntemle H_2S miktarı 20-100 ppm seviyelerine kadar düşürülebilmektedir. Giderim sonrasında biyogazın içindeki hacimsel oksijen miktarı % 0,5 – 1,8 mertebelerindedir.

Bu yöntemin avantajları arasında;
-İlk yatırım ve işletme maliyetlerinin düşük olması
-İşletme, kontrol ve bakım operasyonları oldukça kolaydır.
-Harici kimyasal veya ekipman ihtiyacı yoktur sayılabilir.
Büyük ölçekli tesislerde %5 hava vermek yoluyla %80-99 oranında H_2S giderimi 20-100 ppm mertebelerine indirilebilmektedir [13].

Diğer taraftan fermantöre verilen havanın %12'yi geçmemesi patlama riski açısından önemlidir. Bu sebeple geçmesini önlemek adına hava veriş hattı mutlaka çek valf ile donatılmalıdır.

Feristaat Sachsen, Almanya'daki bir tesiste bu uygulama kullanılmakta olup biyogaz içerisinde desülfürizasyon sonrası kalan oksijen miktarı Şekil 1.5'te verilmiştir [18]. Biyolojik desülfürizasyondan sonra O_2 miktarı %0,5-1,8 H_2S miktarı ise 60-200 ppm civarındadır. Çalışmada desülfürizasyondan önceki H_2S miktarı 3.000 ppm olup sonrasında 75 ppm mertebelerine kadar inmiştir.

X ekseni: Biyolojik desülfürizasyondan sonra biyogazdaki O_2 miktarı (%hacimsel)
Y ekseni: Biyolojik desülfürizasyondan sonra biyogazdaki H_2S miktarı (ppm)



Şekil 1.5. Desülfürizasyon sonrası H_2S ve O_2 içerikleri

1.4.2. Biyogaz fermantörüne demir klorür eklemek

Demir klorür sıvı olup H_2S üretimini azaltmak için fermantöre eklenmektedir. Otomatik dozajlama sistemi yardımıyla fermantöre basılarak yüksek mertebelerdeki H_2S'i indirgeyen basit fakat işletme maliyeti yüksek bir metottur. Sülfür yine fermantasyon sonundaki nihai üründedir.

Biyogaza ferrik klorür eklenmesi oldukça iyi bir yöntem olup mezbaha atıkları gibi proteince zengin atıkları işleyen biyogaz tesislerinde kullanılmaktadır. Atık su arıtma çamurlarını değerlendiren tesislerde materyalin doğası gereği ferrik klorür eklenmesine gerek yoktur. Çünkü birçok atık su arıtma tesisinde fosfatı ayrıştırmak için ferrik tuzları ilave edilir ve bu sayede H_2S'i bağlayacak yeteri kadar ferrik iyonları materyal içinde bulunmuş olur.

Demir tuzu oluşum reaksiyonu aşağıdaki Denklem (2.3)'de verildiği şekilde olmuştur:

$$2\ Fe^{3+} + 3\ S_2 \rightarrow 2\ FeS + S \qquad (2.3)$$

şeklindedir. Bu reaksiyon sayesinde H_2S biyogaz içerisinde yer almamaktadır.

Yalnız bu yöntemde işletme masrafları yüksek olması ayrıca demir klorürün tüm sülfürü dönüştürememesi ve bir miktar H_2S'in ortamda kalması gibi olumsuz yanlar mevcuttur. Bu sebeple bu yöntem sonrasında ilave bir yönteme ihtiyaç duyulmaktadır.

1.4.3. Demir pelletler ile adsorpsiyon

Biyogaz, ağaç parçacıkları veya demir oksit/demir hidroksitin olduğu bir ortamdan geçirilerek demir oksit veya hidroksitin H_2S ile reaksiyonu sonucu demir sülfatı oluşturmaktadır. Bu amaçla kullanılan materyaller demir yünü (korozyona uğramış), ağaç parçacıkları veya kırmızı çamur pelletleri (alüminyum üretimden gelen) olabilir. Bu reaksiyon oldukça egzotermik olup sülfür ıslak olarak elementel forma dönüşmektedir [20].

Biyogaz bir kutu dolusu pelet içinden geçirilir ve demir oksit peletleri H_2S ile reaksiyona girerek aşağıdaki Denklem (2.4) ve (2.5) sonucunda saflaştırılır.

$$Fe_2O_3 + 3\ H_2S \rightarrow Fe_2S_3 + 3\ H_2O \qquad (2.4)$$

Demir pelletlerinin rejenerasyon ise oksijen ile gerçekleşmektedir:

$$2\ Fe_2S_3 + 3\ O_2 \rightarrow Fe_2O_3 + 6\ S \qquad (2.5)$$

Yalnız bu işlem bir süre sonra H_2S tutulması azalacağı için demir oksit pelletlerinin yenilenmesi gerekmektedir. Bundan ötürü iki kutu gaz hattına yerleştirilir ki bir kutu dolduğunda diğerine geçilir ve rejenerasyon tamamlanır. Demir pelletler tamamen sülfür ile kapandığında ise pelletler değiştirilmektedir.

Yapılan çalışmalara göre 30 lt/dk hava debisi ile rejenere edilen demir oksitten 30 dk süre içinde 300 g H_2S uzaklaştırılmıştır. Temizlenen demir oksidin rengi açılır fakat kullanım sayısı arttıkça daha fazla rejenere olmaz ve değiştirilir [13,21].

1.4.4. Membran seperasyonu

Bu proses kalın bir membrandan farklı geçirgenlik oranında göre kısmi basınca göre çalışan bir sistemden oluşur. Biyogaz bir membrandan geçirilir ki bu membran H_2S'i geçebiliyorken CH_4 ve CO_2 geçemez. İki tip membran mevcuttur: yüksek basınçlı iki

taraflı gaz fazında ve alçak basınçlı bir taraf sıvı adsorbantlı membran. Membranlar genellikle biyogazdan H_2S'in seçici giderimi için kullanılmadığı halde özellikle biyogazın doğalgaz kalitesine çıkarılmasında kullanılmaktadır. Çünkü ilk yatırım maliyeti düşük, kolay çalıştırılabilen, çevresel etkileri az olan ve yüksek güvenirlikle çalışan bir metottur.

Alçak basınçlı sıvı-gaz membran proses yöntemi biyogazın saflaştırılması için kullanılan çalışma sıcaklığının 25-30 °C olduğu bir yöntemdir [22].

Biyogazın yakıt kalitesinin yükseltilmesinde membran gaz ayırma teknolojisi pratikte çok fazla uygulanan bir teknoloji değildir. Fakat farklı bileşimde birçok membran materyali biyogazdan CO_2 ve H_2S'in ayrıştırılması için test edilmiştir. Bu araştırma çalışmaları neticesinde biyogazın metan içeriği membran kullanılarak yükseltilebilmiştir.

Membranlar çok çeşitli maddelerden oluşturulabilir fakat amaca uygun bir membran seçerken söz konusu membranın termal, kimyasal ve mekaniksel özelliklerine dikkat edilir. Bu faktörler aynı zamanda membranın geçirgenliğini (permeabilitesini) de etkilemektedir. Permeabilite birim zaman (1 s) ve basınçta (1 kPa) membranın birim alanından (1 m^2) geçen gazın miktarı (mol) dır. Belli bir membranın hangi gaz veya gazları daha iyi ayıracağına söz konusu membranın o gazlar için ölçülmüş permeabilitesine bakarak karar verilmektedir. Bu işlem genellikle saf gazların belli bir basınç altında belli bir membran alanından geçen miktarının zamanla değişimini ölçerek gerçekleştirilmektedir [5,13].

1.4.5. Biyolojik ayrıştırma

Bu yöntemde H_2S, çok özel bakteriler yardımıyla okside edilmektedir. Biyogaz, özel bir biyolojik filtreden geçirilmektedir. Bu filtrede H_2S ilk önce bir sıvı faz tarafından absorblanıp proses sonucunda filtrede bulunan bakteriler tarafından oksitlenmektedir [23]. Filtre olarak aktif karbon kullanılmakta olup aktif karbon, KI (potasyum iyodür) veya H_2SO_4 (sülfürik asit)'le doygunlaştırılarak H_2S giderimi için kullanılmaktadır. Şekil 1.6'da verilen bu proseste, biyogaza hava verilerek karbonun H_2S'i absorblaması sağlanmaktadır [18]. Karbon tekrar hava ile temas ettiğinde geri kazanılabilir. Proses sonunda sülfür elementel halde kalır. Kuru sülfür ile çalışmak

zordur çünkü patlayıcı özelliktedir fakat H_2S giderimi sıvı halde yapıldığından bu sorun oluşturmamaktadır [10].



Şekil 1.6. Aktif karbon filtre biyogaz hattı üzerinde görülmektedir

1.5. Sıvı ile Absorpsiyon: Fiziksel Metot

Bu yöntem uyarınca hidrojen sülfür, su ya da organik solvent ile absorbe edilerek ayrıştırılmaktadır. Burada kullanılan su veya organik solvente fazlaca ihtiyaç olduğundan maliyeti yüksek bir metottur. Asit gazların absorpsiyonu oldukça korozif bir solüsyon ortaya çıkarır ve bu ekipmanlara zarar verebilir. Aşağıda Tablo 1.7'de Henry'nin kanununa göre biyogaz komponentlerinin sudaki katsayıları verilmiştir [24].

Tablo 1.7. Gazların sudaki Henry kanunu sabiti

Henry Kanunu sabitleri 25° C ve 1 atm basınçta
CH_4 1,5 x 10^{-4} M/atm
CO_2 3,6 x 10^{-2} M/atm
H_2S 8,7 x 10^{-2} M/atm

Tablo 1.8'de H_2S'in CO_2'ye göre sudaki çözünürlüğünün biraz daha fazla olduğu görülmektedir. Ayrıca metanın da suda, az da olsa çözündüğü ifade edilmiştir.

Bu proseste H_2S ve CO_2, Henry kanunu uyarınca uygun basınç değerinde suda çözünmektedir. Bu özellikle İsveç'te en çok uygulanan biyogaz saflaştırma metodu olup su ile absorpsiyon veya su ile yıkama olarak bilinmektedir. Biyogaz yüksek basınçlı içinde parçacıklar olan su kolonuna alt taraftan giriş yapar (parçacıklar su ile gazın birleşmeleri için yüzey oluşturur).

Tablo 1.8'de CO_2, CH_4'e göre suda daha iyi çözündüğü verilmiştir [25]. Bu sebeple üst taraftan ters akışlı olarak verilen su, CO_2'yi çözer ve saflaştırılmış biyogaz üst taraftan çıkmaktadır.

İşlem sonunda CH_4 ve CO_2 içerikli su sonrasında düşük basınçlı flaş tankına alınarak CH_4'ün salınması sağlanır ve su tekrar kullanım için ana absorpsiyon kolonuna yollanmaktadır. Tekrar kullanım olanağı olmayan proseslerde CO_2, CH_4 ve H_2S sistemden atık su ile çıkış yaparak atmosfere salınmaktadırlar. Bu tür sistemlerde (rejenerasyonsuz) su, atık su arıtma tesislerinden temin edilmektedir. Buralarda atık su miktarları fazla olduğundan kolonlardaki suyun tekrar kullanılmasına da gerek kalmamaktadır [17].

Tablo 1.8. Gazların çözünürlük değerleri

Biyogaz bileşenleri	Suda 1 bar kısmi basınçta ilgili gazın çözünürlük miktarı (mmol/kg.bar)	
Sıcaklık	0 °C	25 °C
Amonyak	53.000	28.000
Hidrojen sülfür	205	102
Karbondioksit	75	34
Metan	2,45	1,32

Hidrojen sülfürün suda çözünme reaksiyonları ise şu şekildedir [13]:

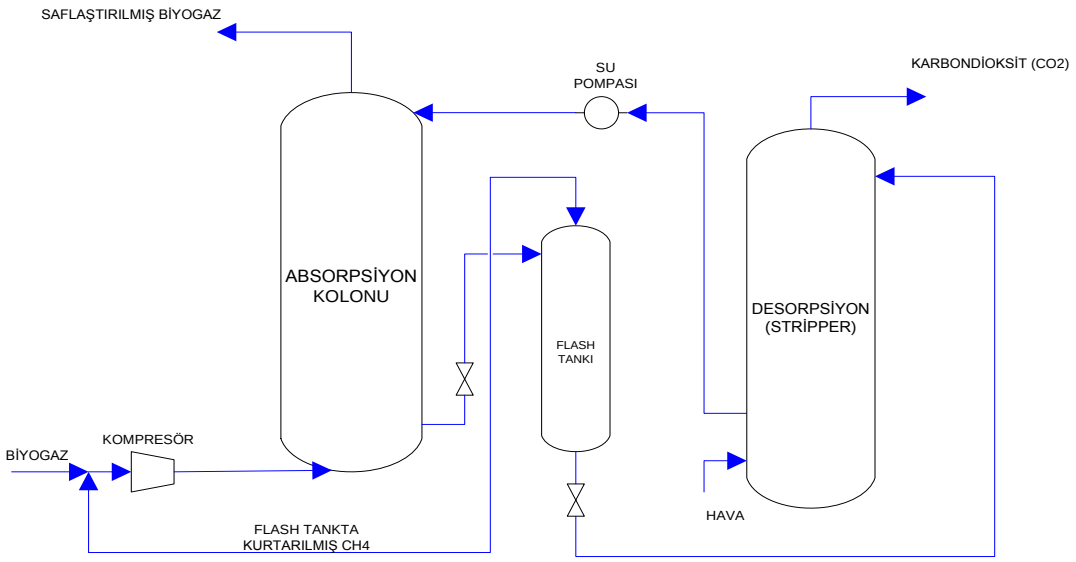
$$H_2S + H_2O\ (l) <===> H_3O^+\ (aq) + HS\ (aq) \quad (2.6)$$

$$HS\ (aq) + H_2O\ <===> H_3O^+\ (aq) + S^{-2}\ (aq) \quad (2.7)$$

$$H_2S + 2H_2O\ <===> 2H_3O+\ (aq) + S^{-2}\ (aq) \quad (2.8)$$

Denklem (2.6) H_2S'in suda çözünmesini gösterirken, Denklem (2.7.) hidrojen sülfür iyonun su ile birlikte hidronyum iyonunu ve sülfür iyonunu oluşturduğu reaksiyonu vermektedir. Ayrıca Denklem (2.8) ise H_2S'in suda çözünmesiyle sülfür iyonu oluşturduğu reaksiyonu göstermektedir [19].

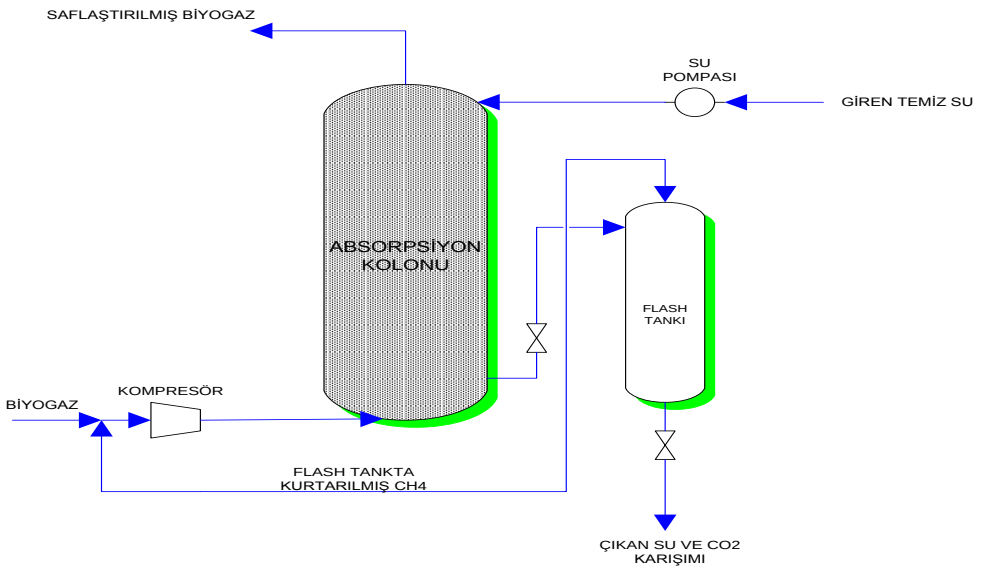
Şekil 1.7'de şematik gösterimi verilen bu yöntemde H_2S'de suda çözünebilir fakat CO_2'den önce arıtılmış olması önemlidir [19]. Aksi takdirde rejenerasyon sistemi borularında tıkanma ve emisyon çıkışında sülfür oluşumu riski vardır. Suyun geri kazanımı ise air stripping (hava sıydırma) ile yapılabilir. Bu yöntemle su içerisindeki uçucu komponentler hava akımı yardımıyla sudan uzaklaştırılmaktadır. Fakat bu yöntemde suya oksijen vermek gerekmektedir. Su yenilenmeden atılabilir ya da rejenerasyonda kullanılabilir fakat bu metot oldukça maliyetli olup çevresel açıdan da risklidir.



Şekil 1.7. Suyun tekrar kullanıldığı proses

Diğer taraftan suyun geri kazanılmadığı proseste (rejenerasyonsuz) temizlik biyogaz akışını durdurmadan da yapılabilir. Diğer taraftan desorpsiyon kolonu çıkışına bir bio-filtre takılarak H_2S'in neden olacağı koku ve atıklar engellenmiş olur [19,26].

Şekil 1.8'de şematik gösterimi verilen proseste eğer su tekrar kullanıyorsa su tüketimi 100 kez daha az olacaktır [19]. Kullanılacak su miktarı sıcaklığa, basınca bağlıdır çünkü su düşük sıcaklık yüksek basınçta daha çok CO_2 absorplamaktadır.



Şekil 1.8. Suyun tekrar kullanılmadığı proses

Su ile yıkama teknolojileri CH_4'ün çoğunu absorpsiyon kolonundan az bir kısmını da flash tankından geriye kazanır. Flash tankından sonraki desorpsiyon kolonunda kalan CO_2 ve az miktardaki CH_4 geri kazanılır. Suyun geri kazanımı yapılan proseslerde CH_4'ün kurtarılması ancak desorpsiyon kolonu sayesinde gerçekleşir. Ancak bu proses hava kalitesi açısından düşündürücüdür çünkü H_2S'li su prosesi terk ederek H_2S'i ortama salmaktadır. Ortamda H_2S ancak 10 ppm'in üzerinde zehirleyici olabilir. Ayrıca flash tank ve desorpsiyon tanklarının performansına göre ortam havasına atılan su ile beraber CH_4 ve CO_2'de salınabilmektedir.

Tablo 1.9'da İsveç'te kurulu 11 adet saflaştırma tesisinden alınan bilgilere göre biyogazın H_2S içeriği su tüketimi değişimi verilmiştir [12].

Tablo 1.9. Su ile yıkama prosesinde ihtiyaç olunan su miktarları

Biyogaz kapasitesi (Nm^3/h)	**Sistem basıncı (atm)**	**Su tüketimi (m^3/h)**	**Spesifik su tüketimi (m^3/Nm^3 biyogaz)**
300	10-13	30	0,1
150	8-12	30-35	0,2
80	7,5	11-14	0,14-0,18

1.6. Sıvı ile Absorpsiyon: Kimyasal Metot

Yıkama suyuna farklı kimyasallar ilave edilerek absorpsiyon prosesi gerçekleştirilir. Kimyasal absorpsiyon ise NaOH ile yapılmaktadır ve NaOH, H_2S ile reaksiyona girerek sodyum sülfat veya sodyum hidrojen oluşturmaktadır. Biyogaz, NaOH çözeltisinde kaynayarak sodyum sülfatı veya sodyum hidrojen sülfatı oluşturur fakat rejenerasyon imkânı yoktur. Bu proses suya göre daha fazla absorplama kapasitesine sahip olup daha az hacimle sonuca gidilebilinir. Diğer taraftan sodyum sülfatlı suyun serbestçe atılmasında sakınca vardır. Sodyum hidroksit, karbondioksiti absorplayıp sodyum karbonatı yapar. CO_2'ce zengin olan biyogazda bu durum yüksek işletme maliyetlerine neden olur çünkü CO_2 açısından NaOH doygunluğa ulaştıkça bu çözeltinin değiştirilmesi gerekmektedir. Bu durum maliyet artışına sebep olmaktadır [25].

Kapalı sistem kimyasal absorpsiyon kullanımı: H_2S içeren gaz kolona alttan verilir üstten ise demir iyonları içeren çözelti beslenmektedir. Temizlenmiş gaz sistemi terk eder ve filtre edildikten sonra demir sülfitler sistemi terk etmektedirler. Kapalı sistemde absorpsiyon aşamasını rejenerasyon takip etmektedir. Bu proseste H_2S demir (3) hidroksit ile ayrıştırılarak Fe_2S_3 oluşumu sağlanmaktadır. Rejenerasyon ise oksijen ya da hava ile yapılmaktadır [27].

1.7. Yöntemlerin Farklılıkları ve Karşılaştırılması

Bahsi geçen yöntemlerin hangisinin daha iyi olduğuna cevap vermek zordur fakat kullanım alanı, tesis kapasitesi, biyogaz miktarı ve içeriği gibi bazı parametreler metot seçiminde yardımcı olmaktadır. Metot uygulanırken ne kadar metan

kaybedildiği de ayrı bir kıstas olmaktadır. Ayrıca metotun yatırım, işletme maliyeti ve etkinliği ise diğer belirleyici kriterler arasında sayılabilir.

Bu bağlamda farklı metotlara ait karşılaştırma Tablo 1.10'da verilmiştir [28].

Tablo 1.10. Farklı proseslerin karşılaştırmaları

Proses	**Tanım**	**Avantajları**	**Dezavantajları**
Adsorpsiyon	CO_2, H_2S, Cl komponentleri ve koku, aktif karbon /karbon molekül elekleri ile giderilebilir	Yüksek gaz kalitesi/kimyasal kullanılmaz/proseste su ihtiyacı yoktur/atık su yoktur	H_2S'in önceden ayrıştırılması gereklidir/3 veya 4 adet paralel kolon gereklidir/kompleks bir prosestir/yüksek yatırım maliyeti vardır
Gaz yıkama	CO_2 ve H_2S yıkama sıvısı absorblanabilir	Yüksek gaz kalitesi/düşük yatırım maliyeti/ön işleme gerek yoktur	Proseste atık su çıkar/proseste suya ihtiyaç vardır
Membran prosesi	CO_2 farklı geçirgenlik seviyeleri nedeniyle ayrıştırılır	Kuru proses/kimyasal kullanılmaz/kompakt bir prosestir	Ön işleme gerek duyulur/düşük CH_4 kurtarma/yüksek yatırım maliyeti/yüksek enerji ihtiyacı/uzun vadeli proses dayanımı azdır/halen daha uygulanan az tesis vardır

Saflaştırma için kullanılan metotların kendine göre avantaj ve dezavantajları mevcuttur. Metotları üstünlük ya da eksiklikleri belirlenirken genellikle;

-Yatırım maliyeti

-İşletme maliyeti

-Giderim etkinliği

-Ne sıklıkla kullanımda/uygulamada olduğu

-Çevresel etkisi

-Kullanım ve bakım kolaylığı

-Çalışma koşulları (sıcaklık, basınç, rejenerasyon)

gibi değişkenler de dikkate alınarak bir karar verilmesi uygun olacaktır [12,17,27].

Tablo 1.11. Saflaştırma proseslerinin karşılaştırılması

Teknoloji	**Yatırım maliyeti**	**İşletme maliyeti**	**Ayrıştırılan bileşen**	**Sıcaklık (ºC)**	**Basınç (bar)**
Su ile absorpsiyon	+	+	Toz, CO_2, H_2S	5-25	10-12
Fiziksel absorpsiyon	+	+	CO_2	<40	10-12
Kimyasal absorpsiyon	+	++	CO_2, H_2S	<40	10-12
Aktif karbon ile adsorpsiyon	++	-	CO_2,H_2S, H_2O, O_2	<40	10-12
Membran	++	++	Tüm bileşenler	<40	30
Kriyojenik	-	-	CH_4	< -80	200

Farklı metotları belirleyerek bunlardan kimyasal absorpsiyon, su ile absorpsiyon (fiziksel proses), basınç salınımlı adsorpsiyon, kriyojenik ayrıştırma ve membran ayrıştırma teknikleri kendi aralarında bir karşılaştırma yapılıp Tablo 1.11'de verilmiştir [26].

Elde edilen sonuçlar şu şekilde olmuştur [11]:

-Membran seperasyonun ayrıştırma etkinliği en düşük çıkmıştır.

-Basınç salınımlı adsorpsiyon ve membran seperasyon tekniklerinin en aza çevresel etkiye sahip olduğu tespit edilmiştir.

-Membran seperasyonu ve su ile absorpsiyon ise işletmesi en kolay prosesler olmuştur.

-Kriyojenik ayrıştırma operatör tarafından sürekli kontrol altında tutulması gerektiği tespit edilmiştir.

-Tüm bu teknikler arasında en ideal olanın su ile absorpsiyon tekniğinin olduğu saptanmıştır.

Basınç salınımlı absorpsiyon (PSA) biyogazın saflaştırılmasında kullanılan bir diğer endüstriyel uygulama olup Şekil 1.9'da endüstriyel PSA saflaştırma tesisinin görünümü verilmiştir [11].



Şekil 1.9. Basınç salınımlı absorpsiyon (PSA) kolonları

Saflaştırma işlemlerinin belirli kriterler açısından karşılaştırması ise aşağıdaki Tablo 1.12'de sunulmuştur [29].

Tablo 1.12. Beş farklı metodun karşılaştırmalı tablosu

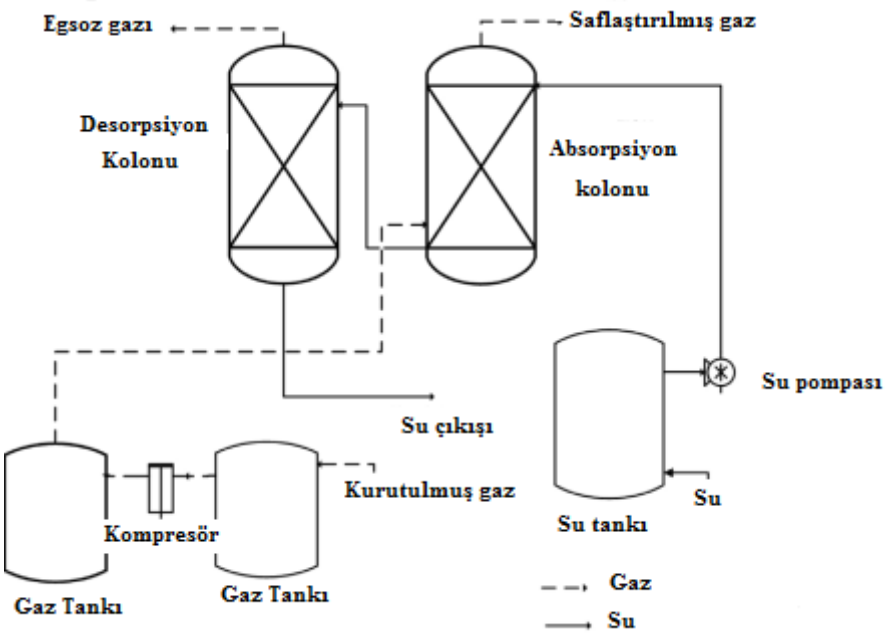
Özellik	Su ile yıkama	Diğer çözeltilerle yıkama	Amin çözeltisi ile yıkama	Basınç salınımlı absorpsiyon (PSA)	Membran prosesi
Çıktı CH_4 gaz kalitesi	yüksek	yüksek	yüksek	iyi	düşük
CH_4 kayıpları	düşük	orta	düşük	orta	yüksek
H_2S için prosese girmeden ön işlem ihtiyacı	yoktur	vardır	vardır	vardır	vardır
Proses sonundaki atık gazın tekrar değerlendirilme ihtiyacı	yoktur	vardır	vardır	yoktur	yoktur
İşletme maliyeti	€ 0,25/m^3 biyogaz	€ 0,32/m^3 biyogaz	€ 0,42/m^3 biyogaz	€ 0,25/m^3 biyogaz	€ 0,50/m^3 biyogaz
Emisyon miktarı	orta	düşük	orta	orta	yüksek
Yatırım maliyeti	orta	orta	yüksek	orta	yüksek

1.8. Literatürdeki Benzer Çalışmalar

Konuyla ilgili birçok bilim insanı çeşitli zamanlarda farklı yöntemleri kullanmak suretiyle çalışmalar gerçekleştirmişlerdir. Literatürde daha önce yapılmış olan örnek bazı çalışmalardan elde edilen veriler özetle bu bölümde aktarılacaktır:

Bir pilot tesisten elde edilen 86 m^3/gün kapasiteli biyogazda saflaştırma çalışmaları yapılmış ve 2 mm partikül büyüklüğü, 700 m^2/g yüzey alanı olan %2 KI (potasyum iyodür) doygun hale getirilmiş hindistan cevizi kabuklarından yapılan bir aktif karbon filtre adsorpsiyon kolonunda içinden biyogaz geçirilerek kullanılmıştır. Kolon giriş debisini 20 lt/dk olarak seçilerek kolonun diğer tarafından 3 lt/dk ile hava verilmiş ve böylece girişteki 2.400 ppm değerindeki H_2S'in ayrıştırılması incelenmiştir. Her 30 s'de bir ölçüm yapan gaz analiz cihazı verilerine göre 50 ppm (istenen değer) H_2S seviyelerine ulaşmak için 0,062 kg H_2S adsorbant kullanılmıştır. Sıcaklıktaki artışın kolona giren havanın nem içeriğini arttırdığı ve böylece adsorpsiyonu hızlandırdığı da ayrıca belirtilmiştir. Buna göre maksimum sıcaklık seviyesinin tespitine yönelik yeni çalışmaların yapılması tavsiye edilmiştir [10].

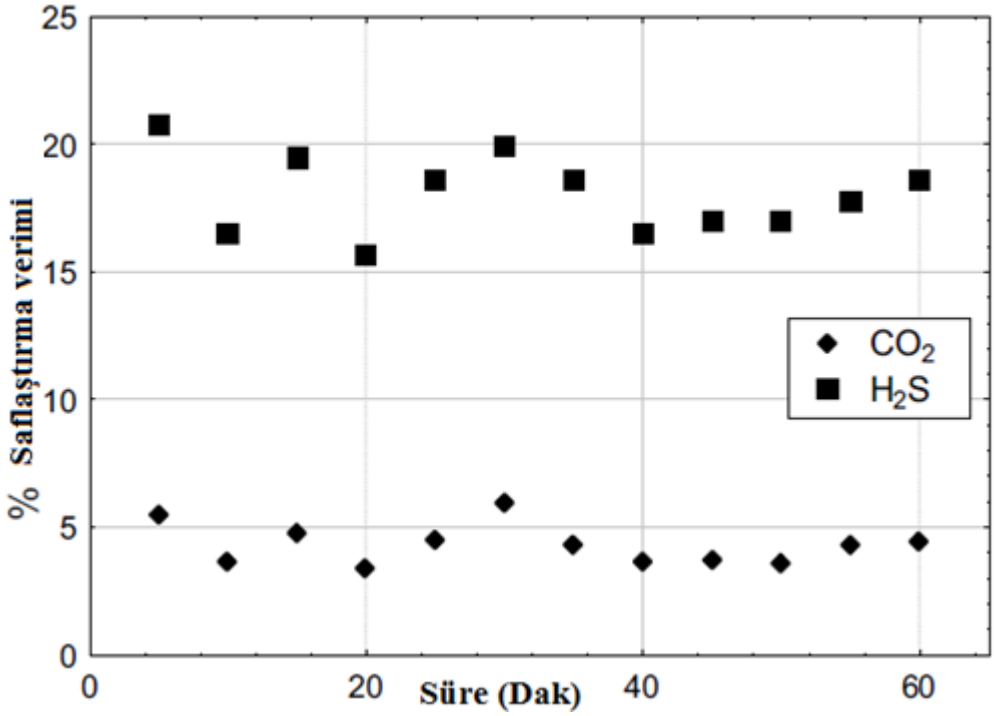
Şekil 1.10'da sunulan saflaştırma prosesinde farklı basınç, su ve gaz debilerinin etkileri üzerinde çalışmalar yapılmıştır. Absorpsiyon ve desorpsiyon kolonları kullanmak suretiyle 30 bar basınç, 5 lt/dk debide biyogaz, 20 bar basınç 10 lt/dk debide suyu kolona yollayarak giriş ve çıkıştaki biyogaz içeriklerini incelemişlerdir. Burada kullandıkları kolonun yükseklik-çap oranı 3:1 olarak seçilmiştir. Gaz analiz sonuçlarına göre su ile yıkamak suretiyle hidrojen sülfürün 200-250 ppm mertebelerinden tamamen indirgenmesi ayrıca karbondioksitin ise %3,2-4,8 mertebelerine kadar düşürülmesi mümkün olmuştur [30].



Şekil 1.10. Deney düzeneği akış diyagramı

Bu çalışmayla yüksek basınçlı su ile yıkamanın biyogazın saflaştırılmasında kullanılabileceği fakat kolona giriş ve çıkış biyogaz miktarlarının kütle dengesi açısından da ele alınması gerektiğini vurgulamışlardır. Ayrıca bu proses için gerekli enerji ihtiyacının da irdelenmesinin bu prosesin hangi debilere ve şartlara uygun olacağı değerlendirmesi açısından önemli olacağı vurgulanmıştır [30].

Hidrojen sülfürün ayrıştırılması için kimyasal absorpsiyon yöntemi kullanılan bir diğer çalışmada demir-edta şelatlı çözeltiden (Fe-EDTA) 0,2 mol/lt olarak kullanmıştır. Bu çözelti sayesinde Şekil 1.11'de sonuç diyagramından da görülebileceği üzere H_2S elementel sülfüre dönüştürülebilmektedir. Batch (kesikli) olarak yaptıkları denemelerde ilk başta 0,2 mol/lt Fe-EDTA içeren çözelti tüm H_2S'i ayrıştırmış fakat 4 dakika sonra etkinliği azalmaya başlamış ve 35 dakika sonra çözelti doygunlaştığı için ayrıştırma gerçekleşmemiştir [31].



Şekil 1.11. CO_2 ve H_2S'in su ile absorbsiyon sonuçları

Bu çalışmada suyla yapılan fiziksel absorpsiyon yoluyla ayrıştırma metodu ile karşılaştırılmış ve su ile yapılan deneme sonuçlarının daha iyi olduğu tespit edilmiştir. Bu metotta ayrıştırma veriminin su ile fiziksel ayrıştırmaya göre daha fazla olabilmesi için gaz/çözelti oranının farklı debilerde denenerek tespit edilmesi gerektiğini öne sürmüşlerdir [31].

Hidrojen sülfürü biyolojik olarak ayrıştırmak için üç fazlı akışkan yataklı biyoreaktörde aktif karbon üzerinde konumlanan Thiobacillus sp.IW bakterisi ile denemeler yapılmış ve biyoreaktörü 30°C'de, pH 7'de çalışıtırıp 1-2 lt/dk debili biyogaz için H_2S ayrıştırma %94 seviyelerinde sağlanarak 100-200 ppm arası mertebelere kadar düşürülmüştür. Çalışmaya ilave olarak farklı çalışma koşullarında sonucun nasıl değişeceğinin tespit edilmesi gerekliliği vurgulanmıştır [32].

Hidrojen sülfürün biyogazdan ayrıştırılması için biyolojik bir prosesin kullanıldığı bir diğer çalışmada biyo-yıkayıcı ile gaz/sıvı kontağının olduğu havalandırma esaslı bir proses kullanılmıştır. Sülfür oksitleyen bakterilerin (Thiobacillus) kullanıldığı yöntemde hava sızdırmaz kolonda hava ile biyogazın karışmaması esastır. Buna göre gaz debisi, gaz/sıvı oranlarına göre değişen miktarlarda yapılan çalışmalar

neticesinde bu yöntemle hidrojen sülfür miktarı 2.000'den 20 ppm mertebelerine kadar düşürülmüştür [33].

Ayrıca suyun biyogazdan soğutma yoluyla uzaklaştırılması ilgili metot için düşülebilen en düşük çiğ noktası sıcaklığı olarak 0.5-1°C olduğunu daha düşük sıcaklık derecelerinin eşanjörde donma problemleri oluşturacağını tespit edilmiştir. Daha düşük sıcaklığa düşülmesi istenirse biyogazın soğutulmadan sıkıştırılıp daha sonra istenilen basınca genişletilmesi gerektiğini ifade etmişlerdir. Diğer taraftan suyun silika jel, alüminyum oksit veya magnezyum oksit kullanılarak adsorpsiyonlu kurutmanın da mümkün olacağını fakat burada da kurutma materyalinin rejenerasyonu, rejenerasyon sırasında hava ile temas eden biyogazın saflığını kaybedeceği gibi birkaç olumsuz neden ortaya konmuştur [19].

Demir oksit pelletlerinin H_2S ayrıştırmadaki etkinliği araştırılmış oluşan sülfürün subsrat yüzeyinde birikip ve sonrasında çoğaldıkça beton duvarlara oradan da fermantör çatısına kadar çıktığını belirlenmiştir. Bu seviyeden sonra sülfürün ortamdan uzaklaştırılması gerekmektedir. Bu tekniğin veriminin sıcaklık, nem içeriği ve pH'ya bağlı olduğu ifade edilmiş olup rejenerasyon sırasında açığa çıkan yüksek ısının bir dezavantaj olduğu belirtilmiştir [25].

Yapılan bir diğer çalışmada sünger demiri kullanmak suretiyle demir kaplanmış ağaç yongaları kullanılarak çiftlik türü bir biyogaz tesisinde H_2S ve CO_2 saflaştırma işleminde başarılı sonuçlar kayıt edilmiştir. Buna göre H_2S miktarında sünger demiri kullanılarak 1 ppm mertebelerine kadar saflaştırma sağlanmıştır. Ancak bu metodun dezavantajının maliyeti olduğunu ifade edilmiştir [34].

Kriyojenik gaz ayrıştırma yöntemiyle H_2S miktarı 5 ppm seviyelerine kadar düşürülebilmektedir. Ayrıca metan seviyesi ise %99,95 mertebesine (-151 °C ve 2 bar basınçta) kadar sağlanabilmektedir. Yüksek basınç düşük sıcaklık değerine ulaşılması gerektiğinden bu yöntemin oldukça enerji yoğun bir metot olduğu 100 m^3/h debili biyogazın saflaştırılması için yatırım maliyetinin diğer metotlara yakın olduğu fakat işletme maliyetinin 0,75 $kWhel/m^3$ şeklinde hesaplandığını belirtmiştir [35].

Pilot ölçekli bir H_2S giderimi için biyo-kimyasal bir yöntemi denenerek üç ayrı absorpsiyon kolonunda demir solüsyonu giriş H_2S konsantrasyonu 3.542 ppm olan biyogazın saflaştırılmasında kullanılmıştır. Çalışmada farklı debilerle denemeler yapılmıştır. Biyogazın 50-100 lt/dk debiyle kolonlara yollanması denemelerinde %90-95 oranında saflaştırma verimi elde edilmiştir [36].

Evsel çöpten elde edilen çöp gazının karşıt akışlı dolgulu kolonda su ile saflaştırmasına yönelik yapılan çalışmada 185 ppm'e sahip biyogazı, 20-25 bar basınç, 5,5-11 lt/dk debi aralığında su, 7,41 Nm^3/h debideki biyogaz ile kolonda karşılaştırmak suretiyle saflaştırma işlemi sonrasında 9,8 ppm değerlerine kadar düşmüştür. Dolayısıyla H_2S saflaştırma verimi %94,7 olarak gerçekleşmiştir [38].

Bir diğer çalışmada çöp gazını saflaştırmak için absorpsiyon kolonunda suyu kullanılarak gaz içeriği %54,2 CH_4, %421,1 CO_2, %3,7 N_2 ve yaklaşık 150 ppm civarında H_2S iken saflaştırma sonrası H_2S'in saflaştırma etkinliği %99 olarak kayıt edilmiştir. Yalnız kullanılan kolonlarda saflaştırma işlemi 8-10 bar'da yapılmıştır dolayısıyla saflaştırma için enerji tüketimi yüksek olmuştur. Kullanılan gaz debisi 0,5-0,6 Nm^3/h debi mertebelerinde olup daha yüksek debilerde enerji gereksinimi daha da fazla olacağı öngörülmüştür [42].

Giriş konsantrasyonu 6.000 ppm olan biyogazı, 50, 100 ve 140 lt/dk debilerde su ile dolu kolonda saflaştırma işlemine tabii tutmuşlardır. Kolonda su seviyesi 50, 60 ve 70 cm gibi farklı yüksekliklerde iken biyogaz alttan kolona verilmiştir. Bu parametreler uyarınca su sütunu yüksekliği 60 cm, biyogaz debisinin 50 lt/dk olduğu denemede biyogaz saflaştırma sonrasında 1.300 ppm seviyelerine kadar indirilmiştir. Bu deneme sonucunda maksimum saflaştırma verimi %78,3 olarak belirlenmiştir [40].

İtalya'daki tesisleri iki farklı biyogaz debisi açısından kategorize ederek 250 ve 500 Nm^3/h debiler için bu tesisler için saflaştırma yöntemlerini mukayese edilen çalışmada teknik olarak diğer yöntemlere göre (kimyasal ve fiziksel absorpsiyon, membran seperasyon, PSA) 0,2-0,3 kWh/Nm^3 biyogaz gibi daha düşük elektrik tüketimi varken çalışma basıncı bahsi geçen yöntemlere göre (6-12 bar gibi) daha yüksek olduğunu vurgulanmıştır. Ekonomiklik açısından ise 250 Nm^3/h debili

biyogazın saflaştırılması için gerekli yatırım kendisini 14 yıl'da geri öderken, 500 Nm^3/h debili biyogaz içinse bu süre 8-14 yıl arasında hesaplanmıştır. Dolayısıyla endüstriyel saflaştırma tesisleri oldukça maliyet yoğun tesisler olup bunların dışarıdan bir kaynaktan finanse ediliyor olması gerekliliği çalışma sonucunda tespit edilen çıktılardan bir tanesidir [41].

Endüstriyel uygulamalar açısından bakıldığında DMT firmasının farklı uygulamaları olup bunlardan BioSulfurex prosesi ile 10.000 ppm değerindeki biyogazda %95 oranının üzerinde saflaştırma verimi eldesi mümkün olmaktadır. Diğer taraftan DMT Carborex prosesi sayesinde 1.500 ppm'deki H_2S 2 ppm mertebesine kadar düşürülebilmektedir. Endüstiyel anlamda biyogaz saflaştırmada %99,86 seviyelerine kadar ulaşmıştır.

Bunun yanında metanın da suda çözünmesi nedeniyle su ile yapılan saflaştırma işlemleri sonucunda metan kayıplarının miktarına ilişkin Gunther (2007) yapmış olduğu çalışmada %4,7, Persson (2003) ise %2 civarlarında olduğunu tespit etmişlerdir. Dolayısıyla biyogaz içerisindeki H_2S uzaklaştırılırken bir miktar da metan kaybı söz konusudur [12, 37].

Dolgu kolonunda sıvı miktarının gaz miktarına oranının (L/G) 0,7-2,7 lt/m^3 değerleri arasında olması çeşitli kaynaklarda gösterilmektedir [42]. Bu parametre, deneme yapılan kolonda, saflaştırmanın etkinliğini direkt etkileyen bir unsurdur.

Organik atıklardan elde edilen biyogazın enerji dönüşüm proseslerinde kullanımı için istenen kalite ve içerikte biyogaz sağlanması önemlidir. Özellikle hidrojen sülfürün biyogazdan ayrıştırılması gerekmektedir ve bunun için birçok farklı saflaştırma yöntemi literatürde mevcuttur. Bu yöntemlere bakıldığında endüstriyel biyogaz tesislerine uygun kurulum, bakım ve işletme maliyetleri yüksek ancak saflaştırma verimleri oldukça yüksek seviyelerde olan birçok uygulama göze çarpmaktadır. Kullanılan kolon, kolonun malzemesi, dolgu malzemesi, saflaştırma sıvısı olarak kimyasal çözelti kullanımı ve diğer saflaştırma ekipmanlarının piyasadaki ticari ürünlerden tercih edilmesi sebebiyle kurulum maliyeti yüksek olmaktadır. Öyle ki 500 Nm^3/h debili bir biyogaz tesisi için saflaştırma tesis maliyeti 1-1,5 milyon Euro civarındadır [44]. Ülkemizde devlet desteğiyle kurulmakta olan biyogaz tesislerinde

saflaştırma işlemi için düşük kurulum ve işletim maliyetli saflaştırma tesis ihtiyacı mevcuttur. Ülke içindeki tesis sayısı arttıkça saflaştırma tesis ihtiyacı da aynı oranda artış gösterecektir. Dolayısıyla düşük maliyetli saflaştırma tesisleri konusunda bir açık bir pazar mevcuttur.

Yıkama amaçlı kullanılan çözeltinin belli aralıklarla rejenere edilme zorunluluğu, kolon çalışma basıncının yüksek olması gibi unsurlar saflaştırma işlemi için harcanan toplam enerjinin fazla olmasına dolayısıyla işletme maliyetinin de yüksek olmasına neden olmaktadır. Tercih edilen ekipmanların endüstriyel ölçekte olması işlem sırasında ihtiyaç olan bakım maliyetlerinin de yüksek olması anlamına gelmektedir.

Diğer taraftan kolon malzemesi, dolgu malzemesi, saflaştırma sıvısı ve bazı ekipmanların tercihinde hâlihazırda bulunan, maliyetinin ya çok düşük ya hiç olmadığı malzeme ve ekipmanlar tercih edilebilir. Bu sebeple saflaştırma gibi biyogaz tesisinde önemli ancak yüksek yatırım maliyeti içeren bir uygulamanın ucuz yolla çözülmesi olanağı ortaya çıkmıştır.

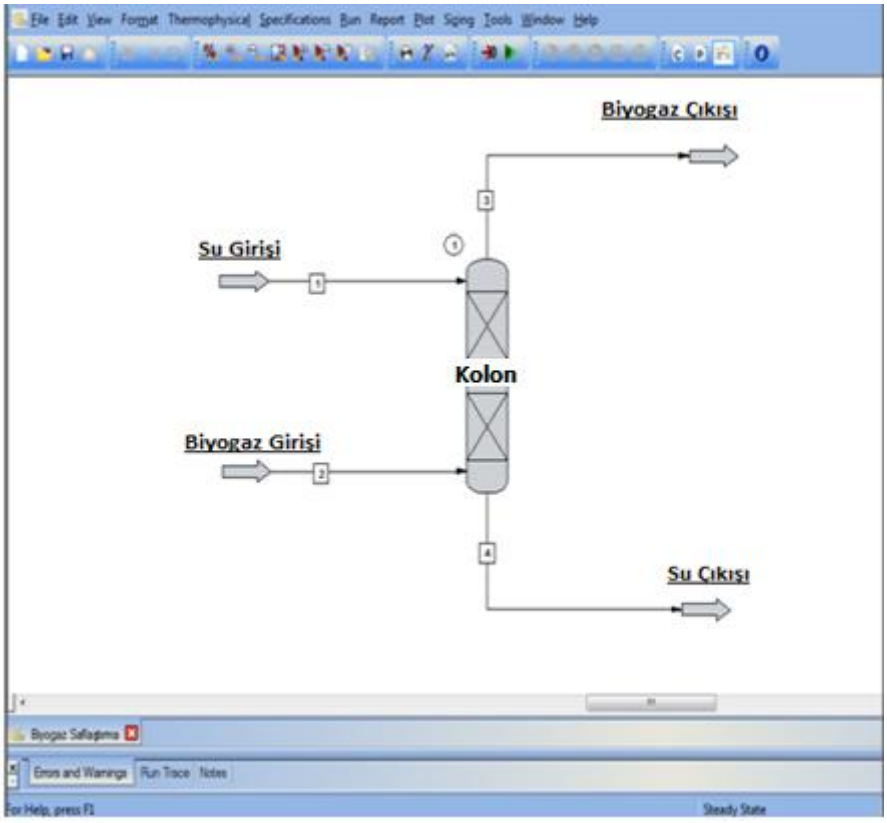
Literatürdeki mevcut çalışmalar genellikle endüstriyel ölçekli biyogaz tesislerine yöneliktir. Bu tarz tesislere kurulacak olan saflaştırma tesislerinin gerek ilk yatırım gerekse işletme maliyetlerinin yüksek olduğu bu çalışmalarda ifade edilmiştir. Her biyogaz tesisi kendine özgü kapasiteye sahip olduğundan düşük biyogaz kapasitesi için saflaştırma yöntemlerine yönelik literatürde çalışma bulunamamıştır. İlk yatırım maliyeti düşük ve işletme giderleri az olan bir saflaştırma uygulaması ile biyogaz tesisine ilave maddi bir getiri söz konusu olabilir.

Biyogaz tesisleşmesi konusunda ülke potansiyelinin fazlaca olduğu bu alanda, elde edilen biyogazın yakıt olarak farklı uygulamalarda kullanımı amaçlı çalışma yapılmıştır. Bu sebeple bu tez çalışmasında düşük kapasiteli biyogaz debisi için saflaştırma uygulaması üzerine denemeler yapılmış ve elde edilen sonuçlar paylaşılmıştır.

2. TASARIMI YAPILAN KOLONUN ChemCAD İLE ANALİZİ

Tez çalışması kapsamında yapılacak olan denemeler teorik olarak irdelenmiştir. Bu sebeple literatürde bilinen birçok farklı program mevcut olup çalışma kapsamında ChemCAD kullanılmıştır. Bunun sebebi programın kendi kütüphanesinde absorpsiyonun olmasından ötürü kolay ve hızlı sonuçlar verebilmesidir.

Su ile absorpsiyon işlemi için ChemCAD programında Şekil 2.1'de görülen akış diyagramı uyarınca deney düzeneği simüle edilerek öncelikle soft olarak çalışma parametreleri belirlenmeye çalışılmıştır. Saflaştırma için ChemCAD programı yardımıyla literatürde daha önce yapılmış çalışmalara benzer optimum saflaştırma verimini sağlayacak bazı çalışma şartları simüle edilmiştir. Bu sebeple aşağıda ekran görüntüsü verilen deney düzeneği programda kurulmuştur.



Şekil 2.1. ChemCAD program görüntüsü

İçerisinde 1.000 ppm H_2S bulunduran biyogaz (%55 CH_4, %44,9 CO_2) bir dolgulu kolonda su ile yıkanmak suretiyle saflaştırma işlemine tabii tutulmuştur. Su sadece H_2S'i değil biyogaz içerisindeki CO_2 ve CH_4'ün de bir miktarını bünyesine absorbe etmiştir. Ancak denemelerdeki hedef H_2S'in maksimum saflaştırılması olduğundan kolon çıkışındaki su içerisindeki absorbe edilen CH_4 ve CO_2 bu çalışmanın birinci önceliğinde değildir. Ancak CH_4 için kolon çıkış konsantrasyonlarına bakılarak ne kadarlık bir kayıp olduğu tespit edilmiştir.

2.1. ChemCAD Simülasyonu ve Sonuçlar

Birçok deneme yapılmış olup bunların içinden en iyi saflaştırma verimi eldesi sağlanan parametrelere ait program çıktıları aşağıdaki olmuştur. 1 nolu denemeye ait sonuçlar, Şekil 2.2'de verilmiştir.

Akış No	1	2	3	4
Akış Adı	Su Girişi	Biyo. Girişi	Biyo. Çıkışı	Su Çıkışı
Sıcaklık °C	20.0000	20.0000	25.0181	27.2625
Basınç mbar	150.0000	150.0000	1013.2539	1013.2539
Entalpi MJ/dk	-0.66695	-1.6350	-1.6868	-0.61521
Akış debisi mol/dk	2.3314	7.5526	7.4099	2.4570
		Akış debisi mol/dk		
Su	2.3314	0.0000	0.1768	2.1546
Hidrojen Sülfür	0.0000	0.0076	0.0021	0.0055
Metan	0.0000	4.1550	3.8600	0.2950
Karbon Dioksit	0.0000	3.3900	3.3710	0.0019

Şekil 2.2. 1 nolu ChemCAD deneme çıktısı

1 nolu deneme kapsamında su debisi 0,042 lt/dk, biyogaz debisi ise 3 lt/dk olarak belirlenmiştir. Her iki akışkanın kolona giriş basınçları ise 150 mbar olarak alınmıştır.

2 nolu denemeye ait sonuçlar, Şekil 2.3'te verilmiştir.

Akış No	1	2	3	4
Akış Adı	Su Girişi	Biyo. Girişi	Biyo. Çıkışı	Su Çıkış:
Sıcaklık °C	20.0000	20.0000	20.1600	22.2650
Basınç mbar	100.0000	150.0000	1013.2539	1013.2539
Entalpi MJ/dk	-1.0639	-0.54253	-0.55801	-1.0485
Akış debisi mol/dk	3.719123	2.512500	2.469700	3.761923
		Akış debisi mol/dk		
Su	3.719123	0.000000	0.042380	3.676743
Hidrojen Sülfür	0.000000	0.002500	0.000396	0.002104
Metan	0.000000	1.380000	1.129781	0.082190
Karbon Dioksit	0.000000	1.130000	1,129114	0.000886

Şekil 2.3. 2 nolu ChemCAD deneme çıktısı

2 nolu deneme kapsamında su debisi 0,067 lt/dk, biyogaz debisi ise 1 lt/dk olarak belirlenmiştir. Biyogazın kolona giriş basıncı 150 mbar, suyun ise 100 mbar olarak alınmıştır. 3 nolu denemeye ait sonuçlar, Şekil 2.4'te verilmiştir.

Akış No	1	2	3	4
Akış Adı	Su Girişi	Biyo. Girişi	Biyo. Çıkışı	Su Çıkışı
Sıcaklık °C	20.0000	20.0000	23.3989	26.9415
Basınç mbar	250.0000	250.0000	1013.2539	1013.2539
Entalpi MJ/dk	-1.3657	-1.6343	-1.6821	-1.3178
		Akış debisi mol/dk		
Su	4.7738	0.0000	0.1590	4.6148
Hidrojen Sülfür	0.0000	0.0076	0.0008	0.0006
Metan	0.0000	4.1550	3.8600	0.2950
Karbon Dioksit	0.0000	3.3900	3.3886	0.0014

Şekil 2.4. 3 nolu ChemCAD deneme çıktısı

3 nolu deneme kapsamında su debisi 0,083 lt/dk, biyogaz debisi ise 3 lt/dk olarak belirlenmiştir. Biyogazın kolona giriş basıncı 250 mbar, suyun ise 250 mbar olarak alınmıştır.

4 nolu denemeye ait sonuçlar, Şekil 2.5'te verilmiştir.

Akış No	1	2	3	4
Akış Adı	Su Girişi	Biyo. Girişi	Biyo. Çıkışı	Su Çıkışı
Sıcaklık °C	20.0000	20.0000	20.1600	22.2650
Basınç mbar	100.0000	150.0000	1013.2539	1013.2539
Entalpi MJ/dk	-1.5880	-1.6346	-1.6812	-1.5413
Akış debisi mol/dk	5.550930	5.036626	5.0555848	5.529008
		Akış debisi mol/dk		
Su	5.550930	0.000000	0.153643	5.397287
Hidrojen Sülfür	0.000000	0.005036	0.000295	0.004741
Metan	0.000000	2.770190	2.642510	0.127680
Karbon Dioksit	0.000000	2.261400	2.259400	0.000200

Şekil 2.5. 4 nolu ChemCAD deneme çıktısı

4 nolu denemede su debisi 0,1 lt/dk, biyogaz debisi ise 2 lt/dk olarak belirlenmiştir. Biyogazın kolona giriş basıncı 250 mbar, suyun ise 200 mbar olarak alınmıştır. 5 nolu denemeye ait sonuçlar, Şekil 2.6'da verilmiştir.

Akış No	1	2	3	4
Akış Adı	Su Girişi	Biyo. Girişi	Biyo. Çıkışı	Su Çıkışı
Sıcaklık °C	20.0000	20.0000	22.8798	26.8750
Basınç mbar	200.0000	250.0000	1013.2539	1013.2539
Entalpi MJ/dk	-1.5880	-1.6346	-1.6812	-1.5413
Akış debisi mol/dk	5.550930	7.557600	7.520527	5.588003
		Akış debisi mol/dk		
Su	5.550930	0.000000	0.153643	5.397287
Hidrojen Sülfür	0.000000	0.007600	0.001200	0.006400
Metan	0.000000	4.160000	3.978000	0.182000
Karbon Dioksit	0.000000	3.390000	3.387684	0.002316

Şekil 2.6. 5 nolu ChemCAD deneme çıktısı

5 nolu deneme kapsamında su debisi 0,1 lt/dk, biyogaz debisi ise 3 lt/dk olarak belirlenmiştir. Biyogazın kolona giriş basıncı 250 mbar, suyun ise 200 mbar olarak alınmıştır.

6 nolu denemeye ait sonuçlar, Şekil 2.7'de verilmiştir.

Akış No	1	2	3	4
Akış Adı	Su Girişi	Biyo. Girişi	Biyo. Çıkışı	Su Çıkışı
Sıcaklık °C	20.0000	20.0000	23.7400	27.1335
Basınç mbar	250.0000	250.0000	1013.2539	1013.2539
Entalpi MJ/dk	-1.5880	-2.1801	-2.2451	-1.5230
Akış debisi mol/dk	5.5509	10.0733	10.0031	5.6210
		Akış debisi mol/dk		
Su	5.5509	0.0000	0.2173	5.3336
Hidrojen Sülfür	0.0000	0.0101	0.0019	0.0081
Metan	0.0000	5.5403	5.2640	0.2763
Karbon Dioksit	0.0000	4.5229	4.5199	0.0029

Şekil 2.7. 6 nolu ChemCAD deneme çıktısı

6 nolu deneme kapsamında su debisi 0,1 lt/dk, biyogaz debisi ise 4 lt/dk olarak belirlenmiştir. Biyogazın kolona giriş basıncı 250 mbar, suyun ise 250 mbar olarak alınmıştır.

Programda 6 farklı biyogaz ve su akış koşuluna ait denemeler yapılmıştır. Bu denemelerde özellikle debi miktarları değiştirilerek sonuçta elde edilecek saflaştırma verimleri kıyas edilmiştir.

Buna göre,
-1 nolu denemede saflaştırma verimi %72,37
-2 nolu denemede saflaştırma verimi %84,16
-3 nolu denemede saflaştırma verimi %89,47
-4 nolu denemede saflaştırma verimi %94,17
-5 nolu denemede saflaştırma verimi %84,21
-6 nolu denemede saflaştırma verimi %81,19 olarak gerçekleşmiştir.

Denemeler neticesinde en iyi saflaştırma verimi 4 nolu denemede (2 lt/dk biyogaz, 0,1 lt/dk su) gerçekleşmiştir. Bu değer %94,17 olarak hesaplanmıştır. Buradan elde edilen sonuçlar ile tasarımı yapılan kolonda yapılacak denemeler neticesinde ortaya çıkacak sonuçlar kıyas edilecek ve kolonun etkinliği ortaya konacaktır.

3. MALZEME VE YÖNTEM

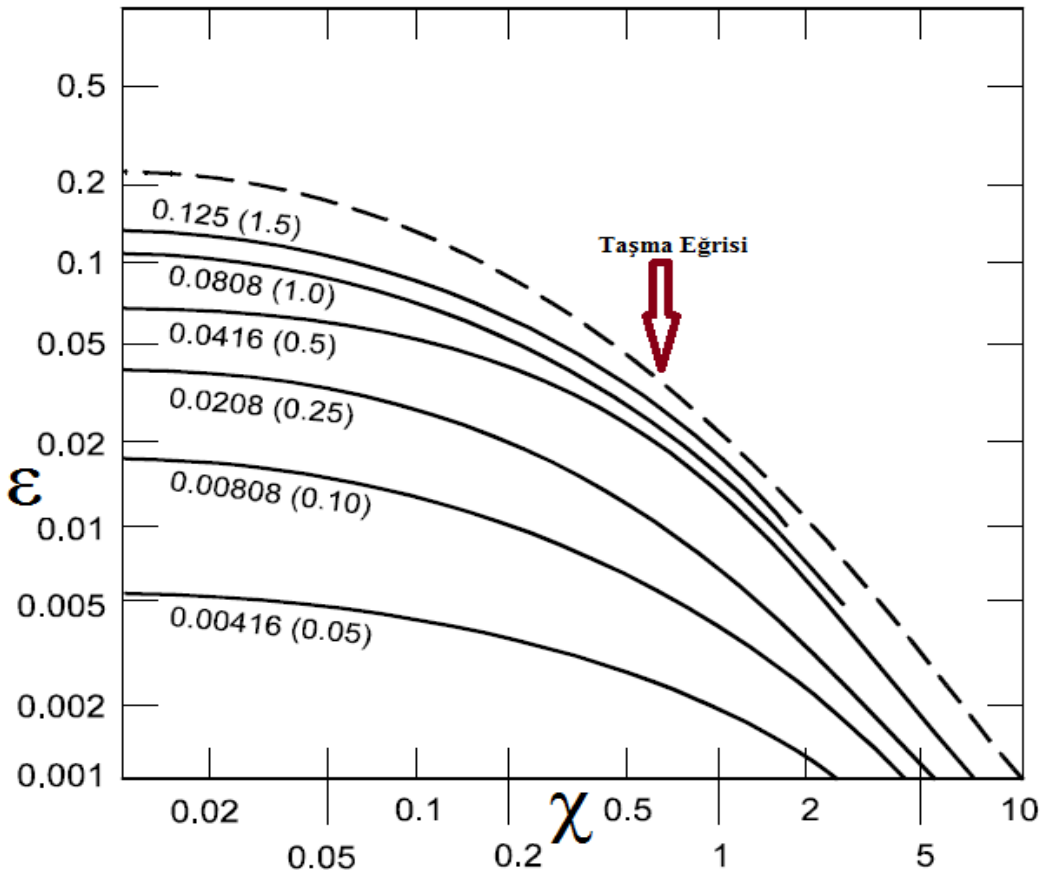
3.1. Gaz Saflaştırma Kolonu Tasarımı

Biyogaz yakıt olarak kullanılmadan önce içerisindeki hidrojen sülfürün biyogazdan uzaklaştırılması gerekmektedir. Saflaştırma işlemi için absorpsiyon işlemi yapılmak suretiyle ters akışlı bir yıkama kolonunda biyogaz ve su karşılaştırılacaktır. Absorpsiyon işleminde saflaştırma işlemine tabii tutulacak olan biyogazın debisi, yıkama amaçlı kullanılacak olan suyun debisi, yıkama işleminin gerçekleşeceği kolonun ebatları (çap ve yükseklik), yıkama sırasında yüzey alanı oluşturması adına kullanılacak olan dolgu malzemesinin özellikleri saflaştırma işleminin etkinliğinde direkt etkilidirler.

Absorpsiyon yöntemiyle yapılan yıkama işleminde optimum etkinliği yakalayabilmek adına birçok çalışma parametresinin en ideal şartlardaki değerleri belirlenmelidir. Bu sebeple kolona ait fiziksel özellikler önemlidir. Bunun yanında sıvı akışkan olarak kullanılacak suyun (L) ve biyogazın (G) akış miktarlarının birbirine oranı kolon çapıyla doğrudan ilgilidir. Zira çapın küçük olması demek biyogazın akış hızının artması anlamına gelecektir. Kolon içerisinde suyla etkileşime girmeden kolonu terketmesi ya da hızın çok düşük olması nedeniyle etkileşim süresinin çok fazla olmasına neden olabilir. Bir diğer işletmesel problem ise kolonda taşma olayının görülmesidir. Taşma, su-biyogaz karışım oranının hem çok düşük seviyede olması hem de basınç düşüşünün çok fazla olması nedeniyle kolonda görülen bir olaydır. Bu duruma en iyi çözüm kolon çapını büyütmek olarak görülebilir ancak bu da ilk yatırım ve işletme maliyetlerini arttıracaktır.

3.1.1. Basınç düşüşü ve kolon ebat hesabı

Taşmaya engel olabilmek için dolgulu bir kolonda yapılması gereken taşma ve basınç düşüşü için bir korelasyon kurulmasıdır. Bunun için Sherwood korelasyonu kullanılmaktadır [42]. Buna göre absorpsiyonlu saflaştırma işlemi için kullanılan dolgu malzemeli kolonda taşma ve basınç düşmesine ait oluşturulan korelasyon Şekil 3.1'de verilmiş olup tespit edilen yıkayıcının gaza oranı olarak bilinen L/G oranı için taşma değerleri gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Kolonda taşma ve basınç düşmesine ait korelasyon

Yukarıda verilen grafikteki X ile tabir edilen yatay eksende sıvı ve gaz akışkanların fiziksel özelliklerini içeren bir fonksiyon varken düşey eksen ε ise sıvı ve gaz akışkanın özelliklerine ilave olarak kullanılan dolgu malzemesinin de özelliklerini içeren bir fonksiyon bulunmaktadır.

Bu fonksiyonlar şu şekildedir [42]:

$$\chi = \left(\frac{L}{G} \right) \left(\frac{\rho_{bio}}{\rho_{su}} \right)^{0,5} \tag{4.1}$$

$$\varepsilon = \left[\frac{N'^2 F \Phi \mu^{0,2}}{\rho_g \rho_l g} \right] \tag{4.2}$$

Kolonda önemli bir parametre olan sıvı miktarının gaz miktarına oranı (L/G) yıkama işleminin verimini etkilemektedir. Dolayısıyla bu oranın çalışma şartlarına uygun seçilmesi gerekmektedir. L/G oranının 0,7-2,7 lt/m^3 değerleri arasında olması çeşitli kaynaklarda gösterilmektedir [39,40] Deneysel çalışmalarda L/G oranı uyarınca kullanılacak saflaştırılacak gazın debisi 0,06-0,24 m^3/h olarak belirlenmiştir.

Diğer bilinen değerler ise şu şekildedir:

ρgaz: 1,2 kg/m^3

ρsu: 1.000 kg/m^3

g: 9,82 m/s^2

F: 190 m^2/m^3

ϕ: 1

μsu: 0,001002 Pa.s

f: %75

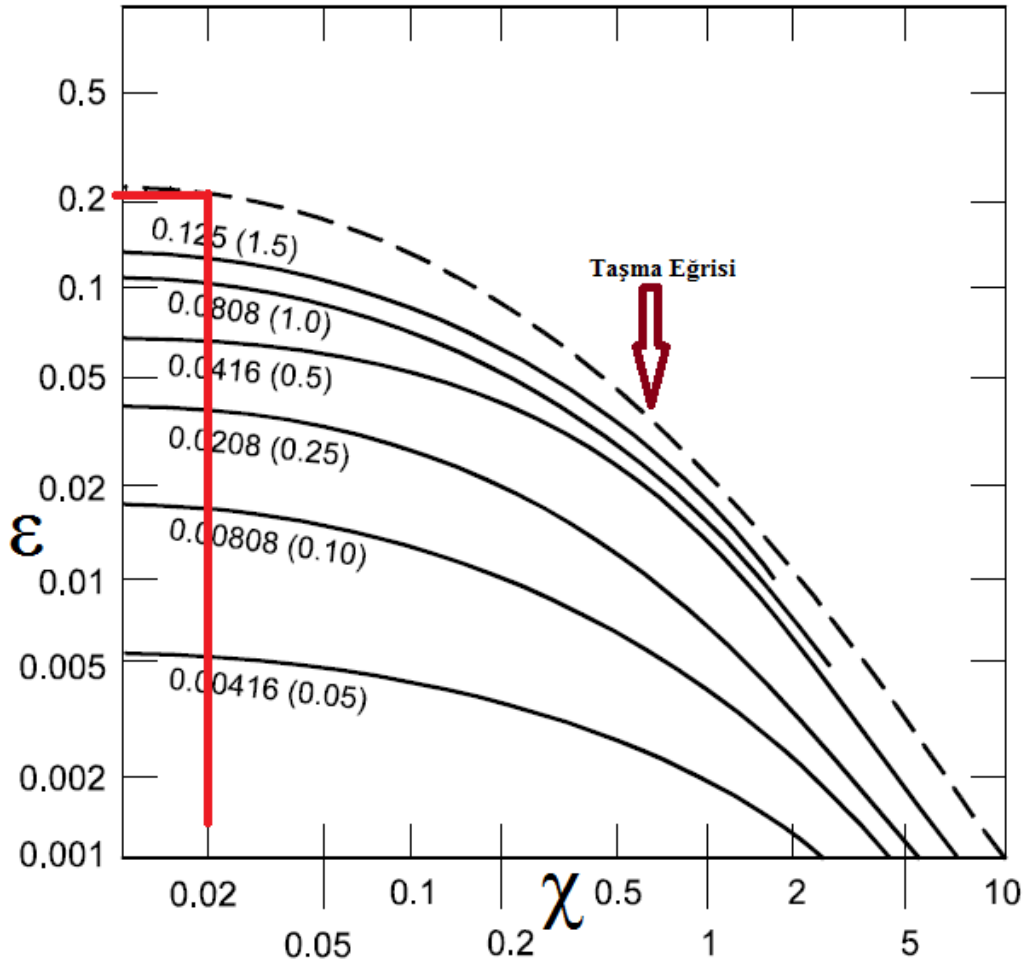
Bu veriler ışığında aşağıda yıkama kolonunun çapı hesabı yapılmıştır.

Gaz debisi: 1 lt/dk

Su debisi: 0,042 lt/dk

Sıvı miktarının gaz miktarına oranı: 0,70 lt/m^3

Bu değerler kullanılarak Denklem (4.1)'de X değeri bulunabilir. Şekil 3.2'de absorpsiyonlu saflaştırma işlemi için kullanılan dolgu malzemeli kolonda taşma ve basınç düşmesine ait oluşturulan korelasyona ait X ve ε değerleri bulunmuştur.



Şekil 3.2. Absorpsiyonlu kolonda X ve ε değerleri

Buradan Şekil 3.2'den X değeri 0,02 bulunur. Buna karşılık gelen ε değeri ise 0,205 olarak grafikten tespit edilmiştir.

Bir sonraki adım olarak Denklem (4.2)'de bilinen değerler yerine konularak N' yani kütlesel akış hızı bulunabilir.

Buna göre;

$$N' = \left[\frac{\varepsilon \rho_g \rho_l g}{F \phi \mu_l^{0,2}} \right]^{0,5} \tag{4.3}$$

Denklem (4.3)' de kütlesel akış hızı 7,11 kg/m^2.s olarak bulunmuştur.

İşletme esnasında hız ise taşma oranı dikkate alındığında;

$N'_{işl}$=f.N’ 5,33 kg/m^2.s olarak bulunmuştur.

Kolondaki gazın işletme akış hızı belirlendikten sonra kolona ait yüzey alanı ve çapı da bulunabilir. Bunun için aşağıdaki formüller kullanılacaktır.

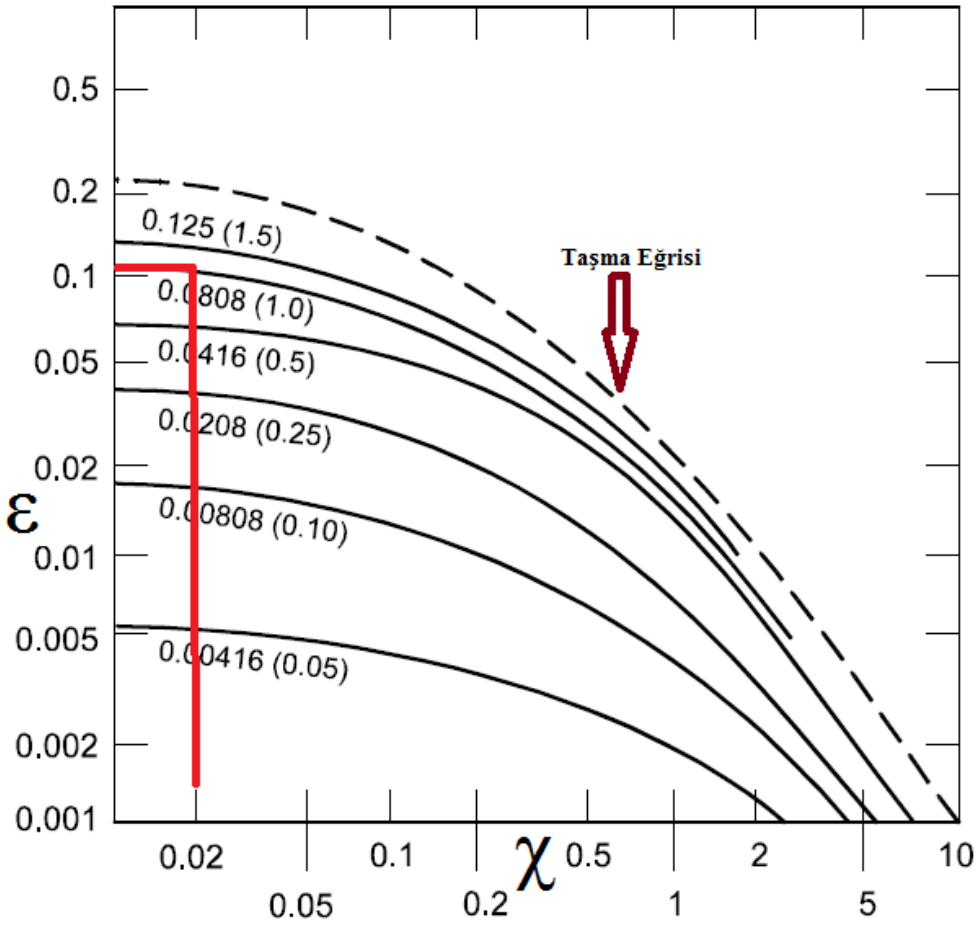
$$A_{kol} = \frac{M_{gaz}}{N'_{işş}} \tag{4.4}$$

$$D_{kol} = \left(\frac{4A_c}{\pi} \right)^{0,5} \tag{4.5}$$

M_{gaz}:0,0012 kg/s ise Denklem (4.4) uyarınca A_{kol}=0,00022 hesaplanmıştır.

Buradan Denklem (4.5)’den D_{kol}=1,69 cm olarak hesaplanmıştır. Kolonun çapı belirlendikten sonra dolgu yüksekliğinin belirlenmesi gerekmektedir. Kolonda gerçekleşen basınç düşüşü ise taşma ve basınç düşmesi eğrisi yardımıyla bulunabilir. Şekil 3.3’te bu değerlerin nasıl bulunduğu gösterilmiştir.

$$\varepsilon = \frac{N'^2 F\Phi\mu^{0,2}}{\rho_g \rho_l g} \tag{4.6}$$

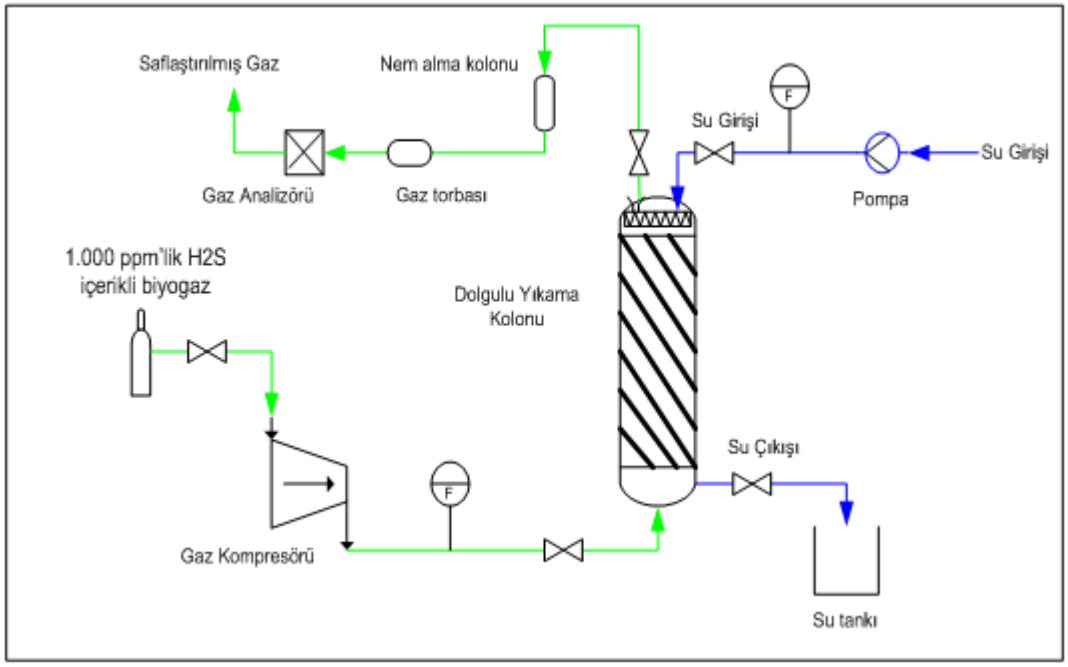


Şekil 3.3. Absorpsiyonlu kolonda basınç düşüşü

Buradan Denklem (4.2), Denklem (4.6)'e dönüşerek Şekil 3.3'deki grafik yardımıyla ε değeri 0,115 bulunur. Bunun X eksenindeki karşılığı ise 0,02'dir. Grafikte elde edilen noktalar yerine koyularak basınç düşüş değeri 0,0808 m Su sütunu/m dolgu malzemesi olarak bulunmuştur. 5 cm dolgu kolon yüksekliği için basınç kaybı 0,404 mbar, 7,5 cm dolgu yüksekliği içinse 0,606 mbar basınç düşüşü olacağı hesaplanmıştır.

3.2. Deney Düzeneği

Tez kapsamında tasarımı yapılan dolgulu kolon ve buna ait çeşitli ekipmanlar bu bölümde tarif edilmiştir. Tesis edilen deney düzeneği ile ilgili genel akış şeması ve genel görünümü Şekil 3.4 ve 3.5'te verilmiştir. Buna göre gaz besleme hattı ve bu hat üzerindeki ölçme ve kontrol ekipmanları, su besleme hattı ve bu hat üzerindeki ölçme ve kontrol ekipmanları, gaz yıkama kolonu, kolon sonrası gazın neminin alındığı nem alma kolonu ve gaz analiz cihazı gibi farklı ekipmanlardan meydana gelen bir düzenek kurulmuştur.



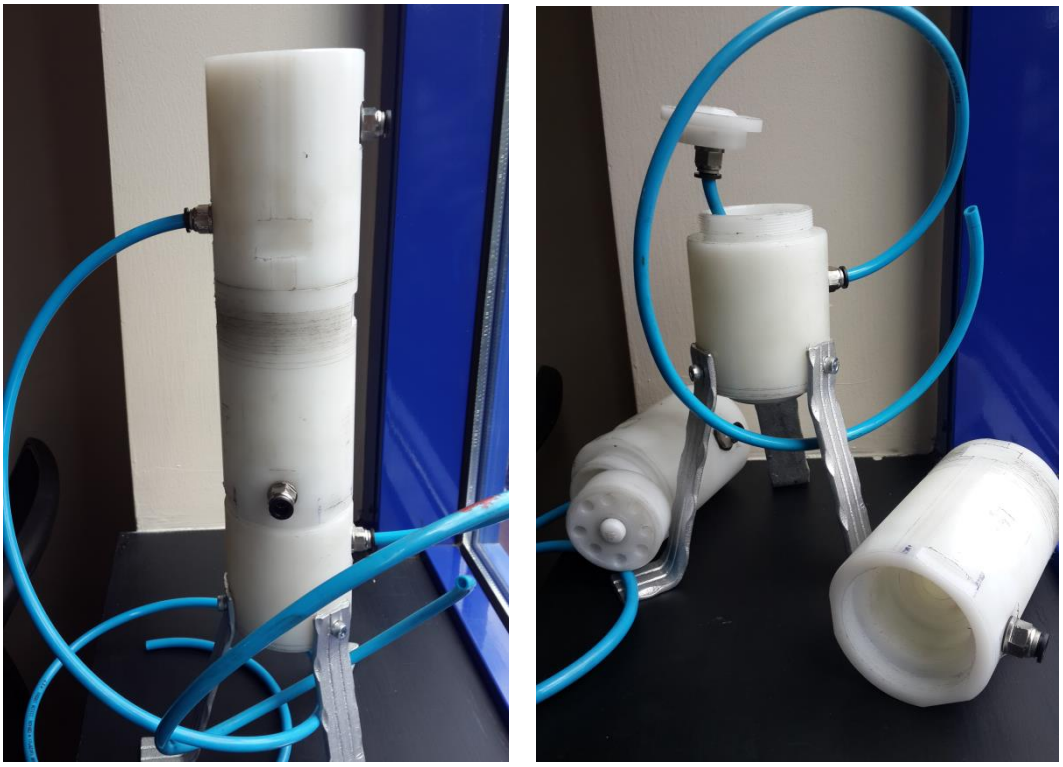
Şekil 3.4. Deneysel düzenek genel akış şeması

1.000 ppm içerikli biyogaz bir gaz kompresörü üzerinden istenilen debi sağlanıp yıkama kolonuna alttan yollanmıştır. Çıkan biyogaz nem alma kolonundan geçirildikten sonra gaz torbasında toplanmıştır. Sonrasında ise gaz analiz cihazında içerik analizi yapılmıştır. Diğer taraftan su ise bir su pompası yardımıyla belirlenen debilerde kolona üstten yollanmıştır. Kolon altından yıkama sonrası su tahliye edilmiştir.

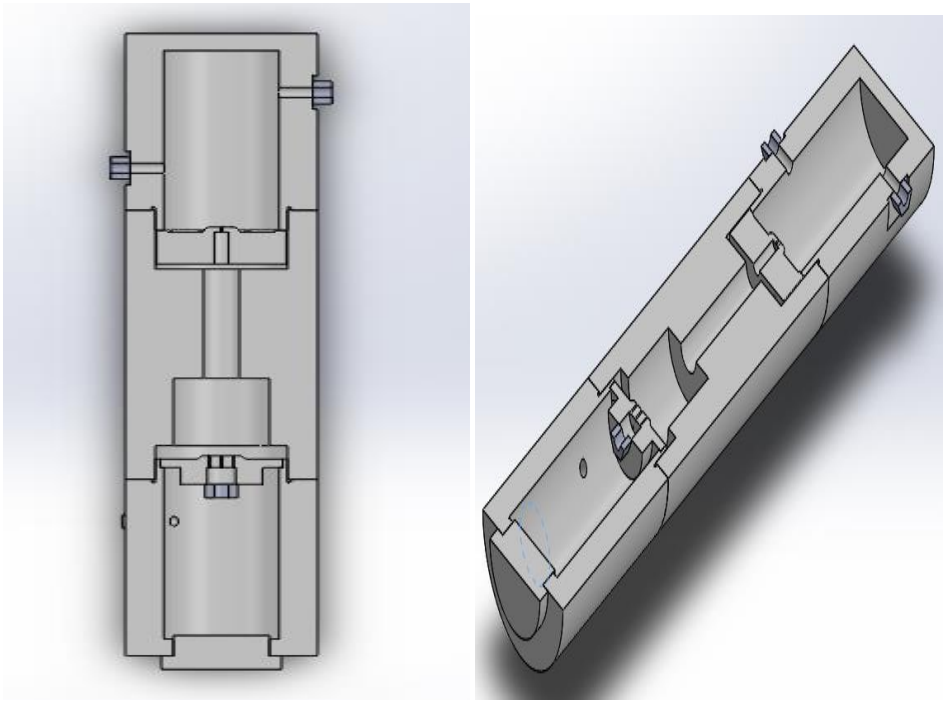


Şekil 3.5. Deney düzeneği genel görünümü

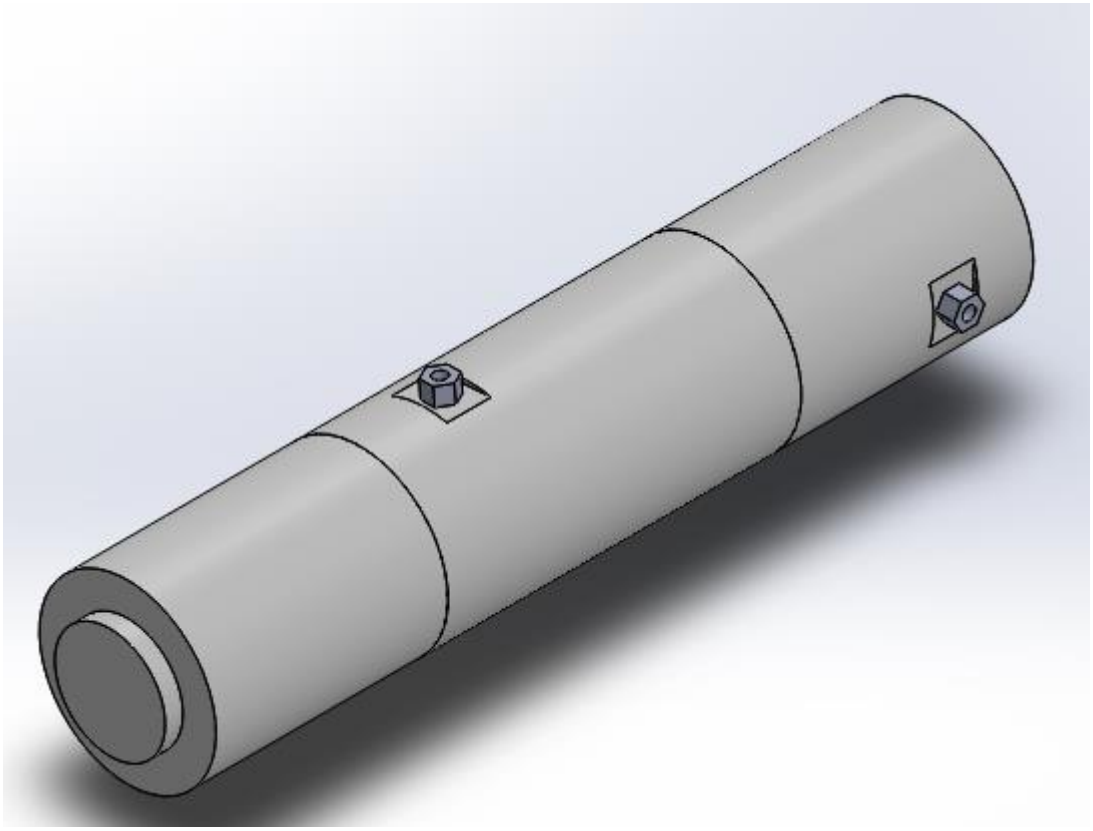
Tez kapsamında biyogazın saflaştırılması incelenmesi için 1.000 ppm H_2S içeren biyogaz karışım (%55 CH_4, %44,9 CO_2) gazı kullanılarak saflaştırma işlemi yapılmıştır. Yıkama için dizayn edilen dolgu kolonunun çapı 1,7 cm, yüksekliği ise 7,5 cm olarak belirlenmiş ve kolon buna uygun imal edilmiştir. Kolon polyamid malzemeden yapılmış olup dolgulu kısımda ise metal talaşı ve yeşil klasik fiber malzeme kullanılmıştır. Kolonun görünümü Şekil 3.6'da, teknik çizim detayı ise Şekil 3.7-3.10'da verilmiştir.



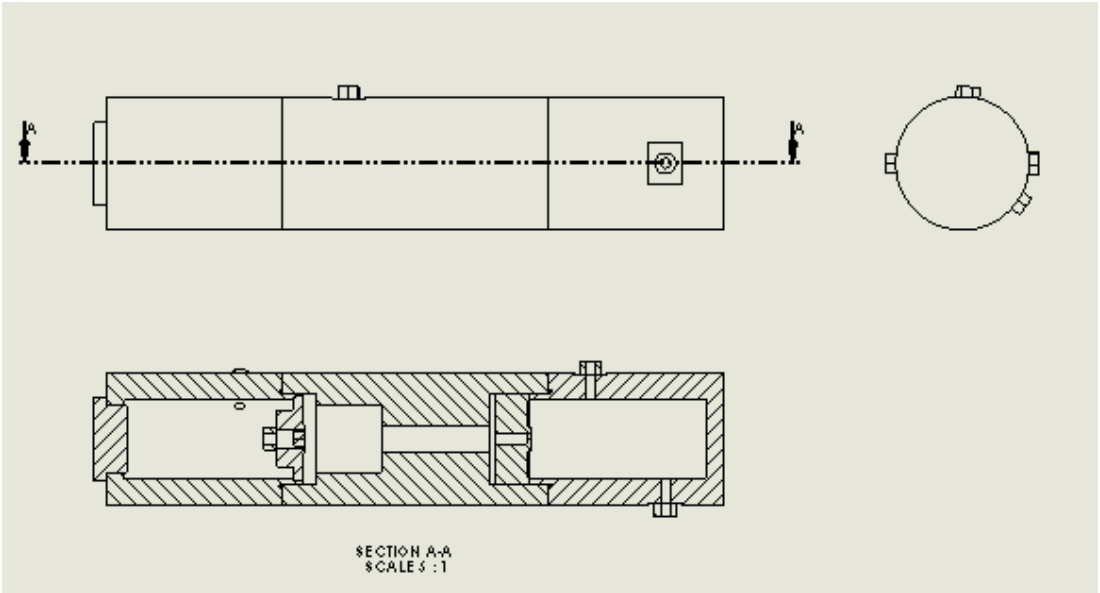
Şekil 3.6. Kolonun açık ve kapalı olarak görünümü



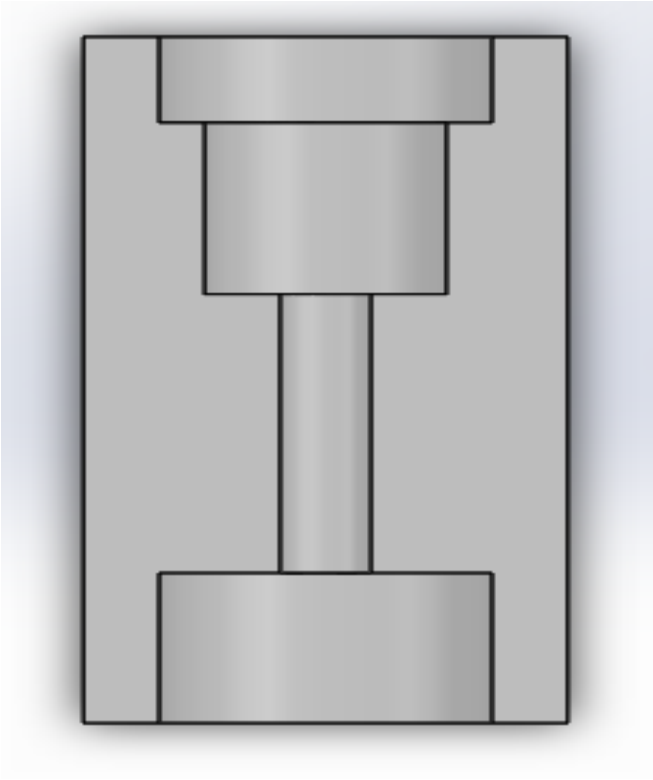
Şekil 3.7. Kolonun detay çizimleri-1



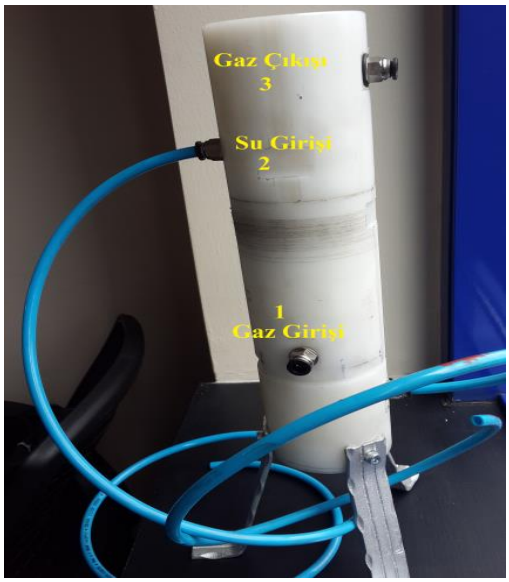
Şekil 3.8. Kolonun detay çizimleri-2



Şekil 3.9. Kolonun detay çizimleri-3



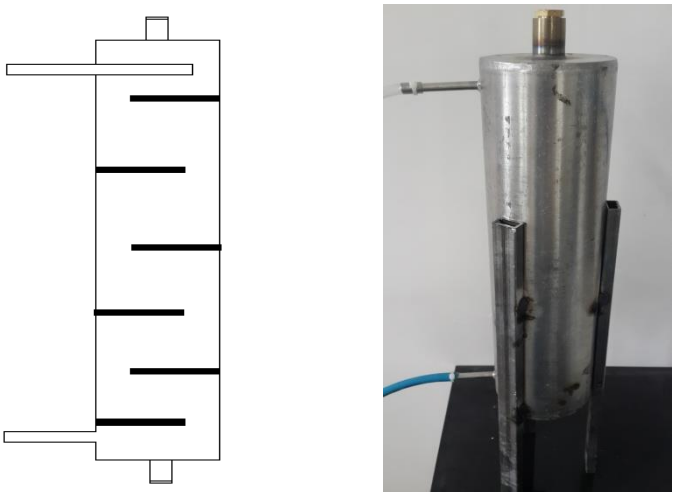
Şekil 3.10. Kolon görüntüsü



Şekil 3.11. Kolon giriş ve çıkışları

Şekil 3.11'de görülen 1 nolu kısımdan basınçlandırılmış biyogaz yollanmıştır. 2 nolu kısımdan ise su verilmiştir. Gaz ve su, dolgulu kolonda buluştuktan sonra saflaştırılan gaz 3 nolu kısımdan kolonu terk etmiştir. Kolona verilen su ise alt tahliye kısmından kolondan çıkmıştır.

Yıkama kolonu üzerinden verilen su ve kolona alt taraftan verilen gaz dolgulu yıkama kolonunda bir araya gelirler. Kolona alttan verilen gaz, üstten verilen su ile temas edip H_2S'in su tarafından absorbe edilmesinin ardından kolonun üzerinden dışarıya çıkan gaz, içerisinde nem olacağından önce Şekil 3.12'deki nem alma kolonundan geçirilmiştir.



Şekil 3.12. Nem alma kolonu çizimi ve görüntüsü

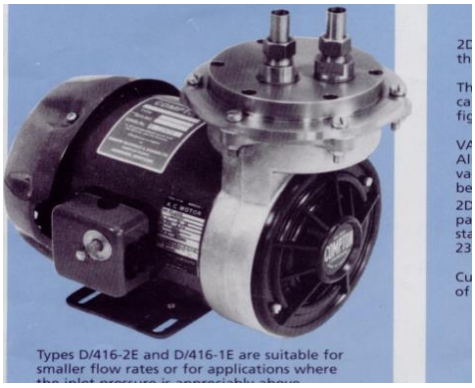
Nem alma kolonunda gaz, kolon içindeki plaka yüzeyinden geçerken nemini burada bırakmıştır. Saflaştırılmış biyogaz nemini bırakıp sonrasında gaz toplama torbasında biriktirilmiştir. Kolon içindeki tüm gaz dışarı çıkıncaya kadar beklenmek suretiyle deneme suresince kolona verilen tüm gaz, Şekil 3.13'de gösterilen Linde Plastigas 0,3 bar 27 lt kapasiteli gaz numune torbasında toplanmıştır.



Şekil 3.13. Gaz numune torbası

Saflaştırma işlemi sonrasında gaz torbasında biriktirilen gaz, ölçüm yapıldıktan sonra atmosfere salınmıştır. Kolondan çıkan saflaştırılmış gaz önce nem alma kolonundan geçerek burada nemini bıraktıktan sonra gaz torbasında toplanmıştır.

Çalışmalarda istenen debide kolona biyogazı iletmek için bir gaz kompresörü kullanılmıştır. Şekil 3.14'te verilen Compton CCD/416-1E marka bu kompresör 1-10 lt/dk debi aralığında çalışmaktadır.



Şekil 3.14. Gaz kompresörü

Ayrıca kolona yollanan debiyi ölçmek adına bir de kolona giden gaz hattına Şekil 3.15'de verilen New-Flow TLF-09-A akış ölçer monte edilmiş bununla kolona giden gazın debisi ölçülmüştür. Bu akış ölçerin ölçüm aralığı ise 0-10 lt/dk'dır.



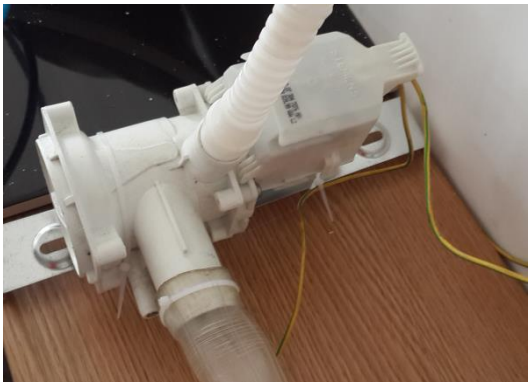
Şekil 3.15. Gaz akış ölçer

Suyun debisi Şekil 3.16'daki Cam Tüplü İğne Vanalı Debimetre (0,07-0,7 lt/dk ölçüm aralıklı) ile kontrol edilmiş olup su pompası ise Şekil 3.17'de verilen Siemens

Iso KlF marka olup istenilen su debisi bu pompa ile sağlanmıştır. Bu pompanın debi aralığı ise 0,17-0,25 lt/dk'dır.



Şekil 3.16. Su akış ölçer



Şekil 3.17. Su pompası

Numune torbasından alınan biyogaz AwiECO markalı gaz analiz cihazı ile analiz edilmiştir.



Şekil 3.18. Gaz analiz cihazı

Denemelerde gaz analizi için Şekil 3.18'de gösterilen gaz analiz cihazı kullanılmıştır. Bu cihaz metan, karbondioksit, oksijen ve hidrojen sülfürü gaz bileşeni içerisindeki

miktarını ölçebilecek sensörlere sahiptir. Tablo 3.1'de bahsi geçen gazlar için ölçüm aralıkları verilmiştir.

Tablo 3.1. Gaz analiz cihazı özellikleri

Gaz	Sensör Tipi	Ölçüm aralığı	Hassasiyet
Metan	Infrared sensör	0 – 100 %hacimsel	± 0,2 %
Karbondioksit	Infrared sensör	0 – 100 %hacimsel	± 0,2 %
Oksijen	Elektrokimyasal sensör	0 – 25 %hacimsel	± 0,2 %
Hidrojen sülfür	Elektrokimyasal sensör	0-5.000 ppm	± 0,2 %

Gaz içerisindeki H_2S seviyesi kolona girişte 1.000 ppm mertebesinde olup kolon çıkışındaki seviyesi analiz edilmiştir. Okuma aralığı 0-5.000 ppm olan bu gaz analiz cihazı yardımıyla gaz toplama torbasından alınan her deneme numunesi analiz edilmiş ve değerler kayıt edilmiştir.

3.2.1. Dolgu malzemesi

Dolgulu kolonda, gazın su tarafından absorbe edilebilmesi için yüzey alanı oluşturmak adına dolgu malzemesi kullanılmaktadır. Ayrıca dolgu malzemesinin akışı sağlayacak kadar geniş gözenekli olması da önemlidir. Genellikle ticari ürünler (rasching halkası gibi) bu tarz denemelerde tercih edilmektedir. Ancak bu çalışma için hâlihazırda bulunan, maliyeti çok düşük olan ve mevcut dolgu materyalleri ile aynı özelliklere sahip dolgu malzemeleri tercih edilmiştir.

Bu nedenle denemelerde iki farklı dolgu materyali dolgu kolonunda kullanılmıştır. Kullanılan dolgu malzemesi Şekil 3.19'da verilen talaşlı imalat sonrası ortaya çıkan metal talaşı ile yeşil klasik fiber olmuştur. Burada dolgu malzemeleri seçilirken hâlihazırda bulunan materyaller tercih edilmiştir. Bunların kolon içerisine yerleşimi ise Şekil 3.20'de verilmiştir.



Şekil 3.19. Dolgu malzemeleri



Şekil 3.20. Dolgu malzemeleri kolon içerisindeki görüntüsü

3.2.2. Ekonomik analiz

Saflaştırma hususunda bir diğer önemli konu ise maliyettir. Biyogaz tesisleri devlet teşvikleri ile kurulan enerji üretim santralleri olduğundan saflaştırma tesisi mevcut yatırıma ilave bir ekonomik yük getirmektedir. Bu nedenden ötürü maliyet konusunun da irdelenmesi önem arz etmektedir. Su ile absorpsiyon yönteminde saflaştırma tesisi için gerekli olan yatırım maliyeti yüksektir. Bunun nedenleri aşağıda liste olarak verilmiştir;

-Yüksek biyogaz kapasite nedeniyle kolon çap ve yüksekliği fazladır,

-Kolon içerisinde kullanılan dolgu malzemesinin maliyeti,

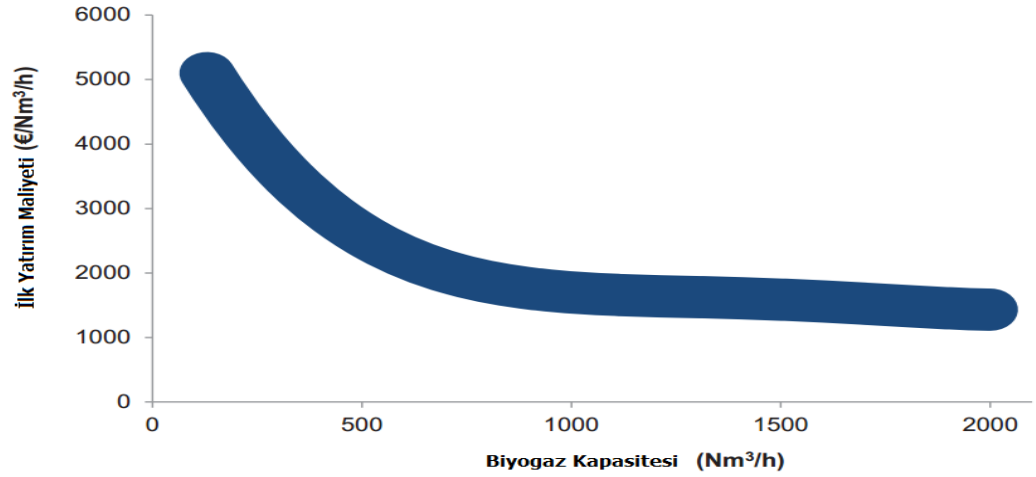
-Yüksek basınç değerlerinde çalışılması,

-Basıncın yüksek olması nedeniyle seçilen ekipmanların (gaz kompresörü, su pompası, basınç sensörleri ve debimetre) maliyetinin artması,

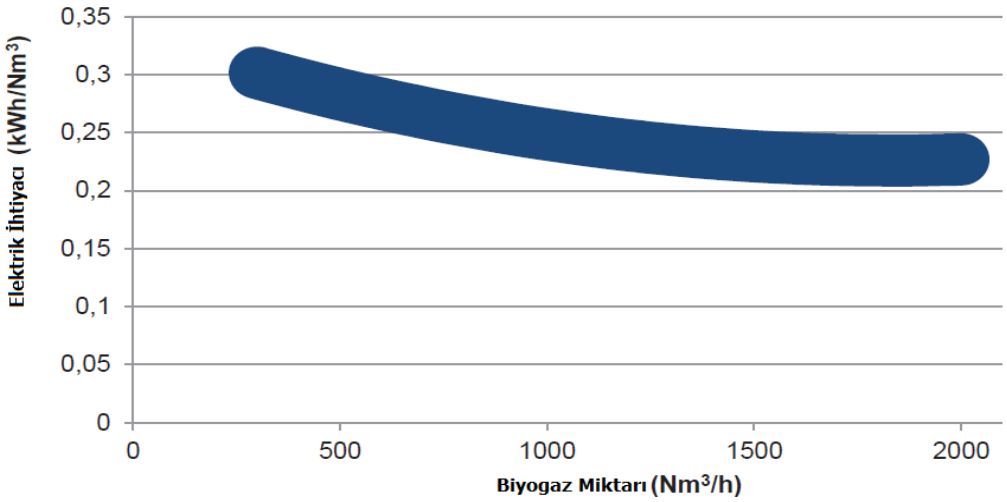
-İşletme sırasında bu ekipmanlar için gerekli enerji ihtiyacının da artış göstermesi,

-Biyogaz debisi fazla olduğu için su ihtiyacının da fazla olması,

Tüm bu veriler ışığında tesis ilk yatırım maliyetine bakılacak olursa Şekil 3.21'de verildiği üzere 500 Nm^3/h debili bir su ile absorpsiyon saflaştırma tesisi için yatırım maliyeti 1-1,5 milyon Euro arasında değişmektedir. 2.000 Nm^3/h debili bir tesis içinse bu miktar 4 milyon Euro civarındadır [44, 45].



Şekil 3.21. Su ile absorpsiyon saflaştırma tesisi ilk yatırım maliyeti



Şekil 3.22. Su ile absorpsiyon saflaştırma tesisi işletme elektrik ihtiyacı

Çalışma parametrelerinin yüksek olması nedeniyle operasyon esnasında enerji gereksinimi de fazlalaşmaktadır. Şekil 3.22' de görüldüğü üzere 500 Nm^3/h debili bir su ile absorpsiyon saflaştırma tesisi için yaklaşık 125-150 kWh mertebelerinde elektrik tüketimi yapılarak ancak hedeflenen biyogaz saflaştırma işlemi yapılabilmektedir [45].

Biyogaz debisi 500 Nm^3/h debili saflaştırma tesisi için detaylı bütçe tablosu Tablo 3.2' de verilmiştir [44].

Tablo 3.2. Saflaştırma tesisi için bütçe tablosu

İlk yatırım bedeli	1.323.500	Euro
tesis	1.070.000	Euro
gaz saflaştırma	200.000	Euro
bina yapımı	53.500	Euro
Yıllık giderler	239.400	Euro/yıl
işletme gideri	190.200	Euro/yıl
elektrik enerjisi	15.000	Euro/yıl
su	500	Euro/yıl
personel	7.200	Euro/yıl
bakım ve onarım	26.500	Euro/yıl

Bu maliyet rakamları dikkate alındığında bir biyogaz tesisi için saflaştırma tesisi kurulması ve bunun kendini geri ödemesi uzun yıllar alacaktır. Biyogaz tesisleri 10/5/2005 tarihli ve 5346 sayılı Yenilenebilir Enerji Kaynaklarının Elektrik Enerjisi Üretimi Amaçlı Kullanımına İlişkin Kanun uyarınca 10 yıl boyunca 13,3 Dolar cent/kWh devlet teşviki almaktadırlar. Ancak bu şekilde biyogaz tesisinin ilk yatırım maliyeti kendisini 5-7 yılda amorti edebilmekte iken bu tesise bir de saflaştırma tesisinin ilave edilmesi bu geri ödeme süresini 10 yılın da üzerine çıkmasına sebep olabilir. Bundan dolayı ticarileşmiş tesislere alternatif daha düşük maliyetli saflaştırma tesisleri ülkemiz biyogaz pazarı için tercih sebebi olabilir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Deney Sonuçları

Biyogaz ve su için farklı debi ölçümlerine ait denemeler yapılmıştır. Bu denemelerde iki farklı dolgu kolon malzemesi kullanılmıştır. Bu malzemelere ait deneme sonuçlarında bu bölümde sunulmuştur.

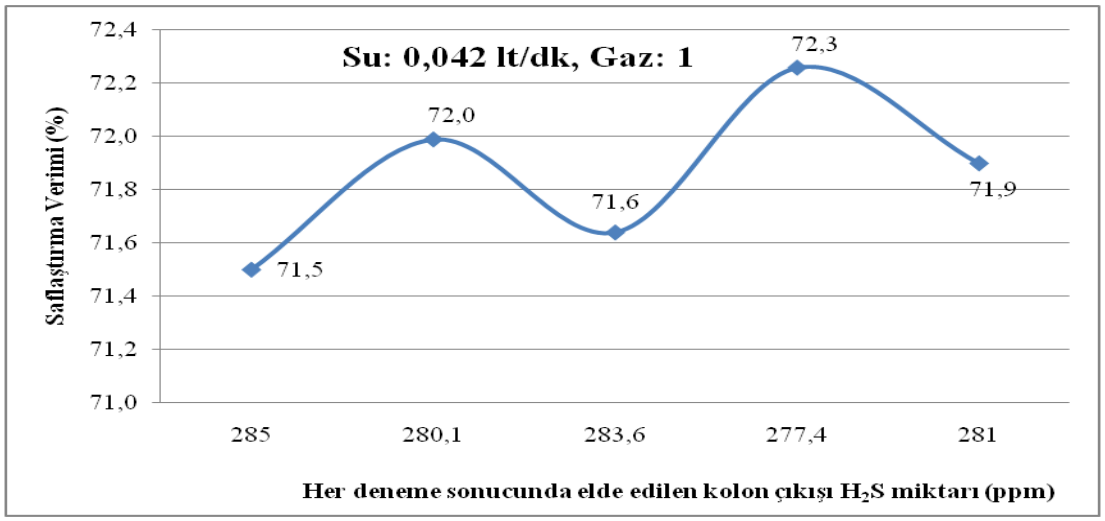
4.1.1. Metal talaşı ile yapılan denemeler

Dolgu malzemesi olarak seçilen metal talaşı, talaşlı imalat sırasında açığa çıkan ve imalathane, atölye ya da fabrikalarda kolaylıkla bulunabilen bir üründür. Bu ürünle yapılan denemelere ait sonuçlar aşağıdaki şekilde gerçekleşmiştir.

4.1.1.1. 1 nolu deneme: su debisi 0,042 lt/dk, biyogaz debisi 1-4 lt/dk

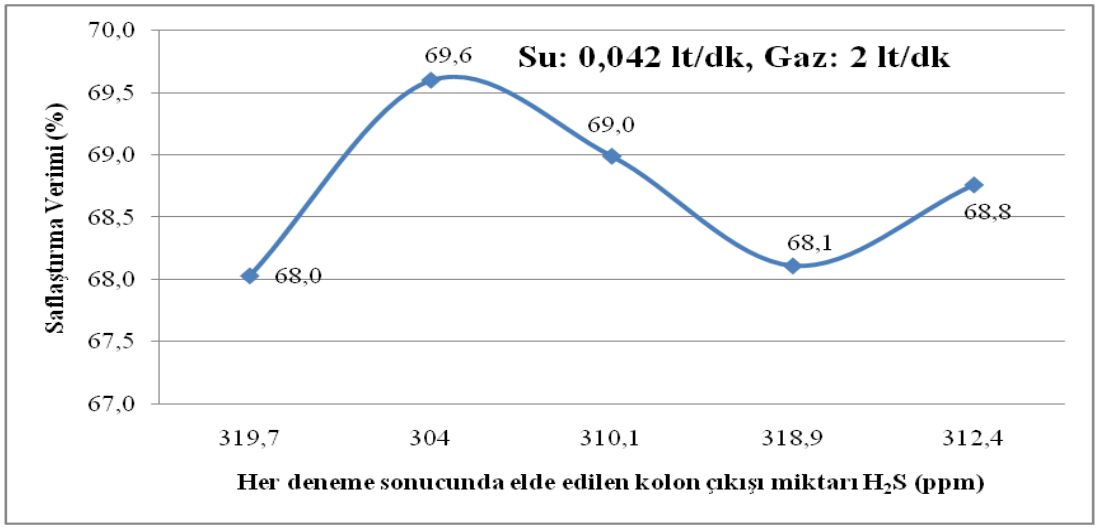
Su debisi 0,042 lt/dk sabit tutulmak suretiyle biyogaz debisi 1, 2, 3 ve 4 lt/dk için denemeler yapılmıştır. Her bir 0,042 lt/dk su debisine karşılık dört farklı biyogaz debisi için beş ayrı deneme yapılmıştır. Dolayısıyla tek bir su debisi için toplamda yirmi adet farklı deneme yapılmış olup elde edilen saflaştırma verim değerleri sunulmuştur.

1-1 nolu denemeye ait deneme sonuçlarında elde edilen kolon çıkışı H_2S miktarı ve saflaştırma verimi grafiği Şekil 4.1'de verilmiştir. Buna göre en düşük verim %71,5 olarak gerçekleşirken en yüksek verim %72,3 olarak hesaplanmıştır. Beş ayrı denemenin ortalama değeri ise 281,4 ppm H_2S, %71,9 saflaştırma verimi olmuştur.



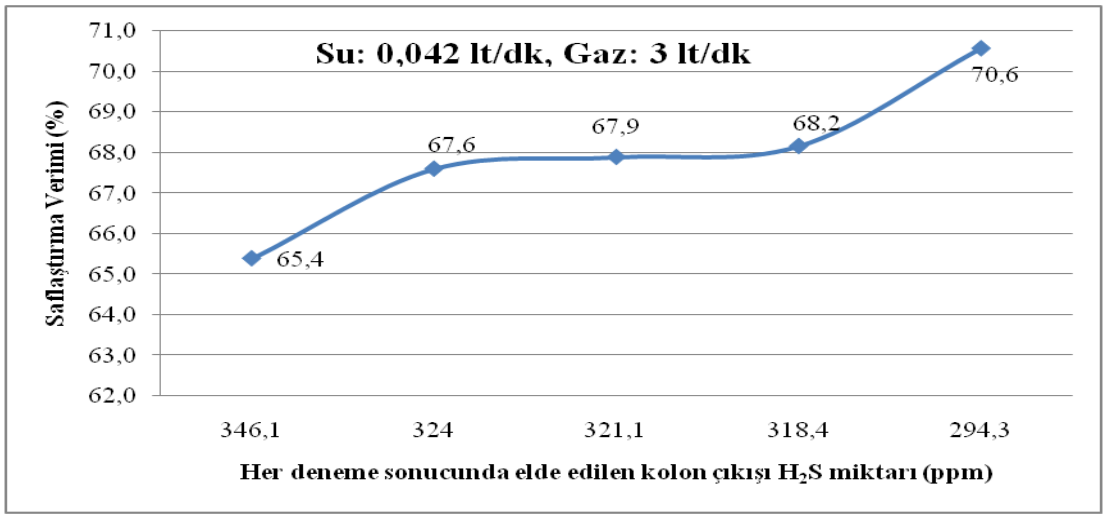
Şekil 4.1. 0,042 lt/dk su, 1 lt/dk biyogaz, beş ayrı deneme sonucu

1-2 nolu denemeye ait deneme sonuçlarında elde edilen kolon çıkışı H_2S miktarı ve saflaştırma verimi grafiği Şekil 4.2'de verilmiştir. Buna göre en düşük verim %68,0 olarak gerçekleşirken en yüksek verim %68,8 olarak hesaplanmıştır. Beş ayrı denemenin ortalama değeri ise 313,1 ppm H_2S, %68,7 saflaştırma verimi olmuştur.



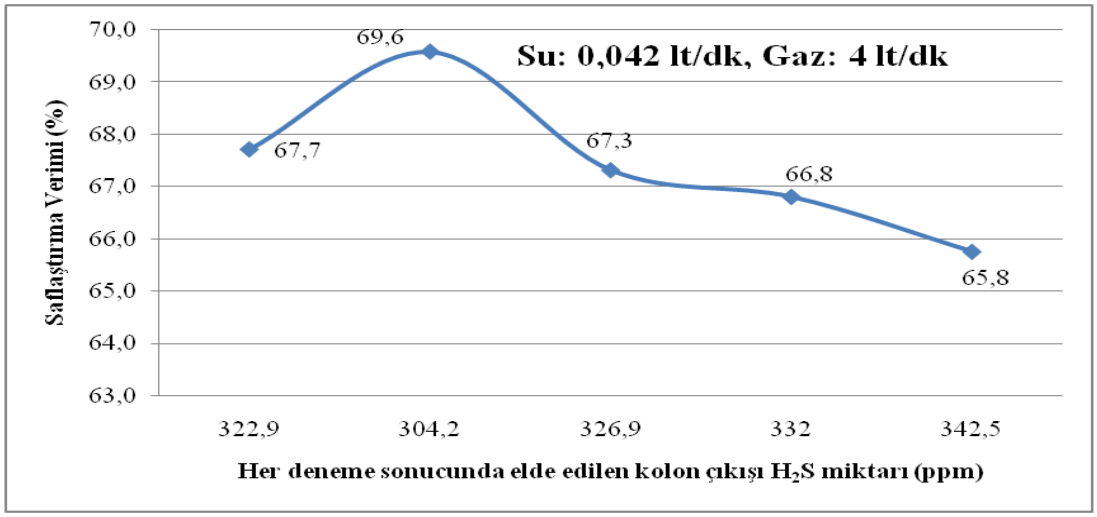
Şekil 4.2. 0,042 lt/dk su, 2 lt/dk biyogaz, beş ayrı deneme sonucu

1-3 nolu denemeye ait deneme sonuçlarında elde edilen kolon çıkışı H_2S miktarı ve saflaştırma verimi grafiği Şekil 4.3'te verilmiştir. Buna göre en düşük verim %65,4 olarak gerçekleşirken en yüksek verim %70,6 olarak hesaplanmıştır. Beş ayrı denemenin ortalama değeri ise 320,7 ppm H_2S, %67,9 saflaştırma verimi olmuştur.



Şekil 4.3. 0,042 lt/dk su, 3 lt/dk biyogaz, beş ayrı deneme sonucu

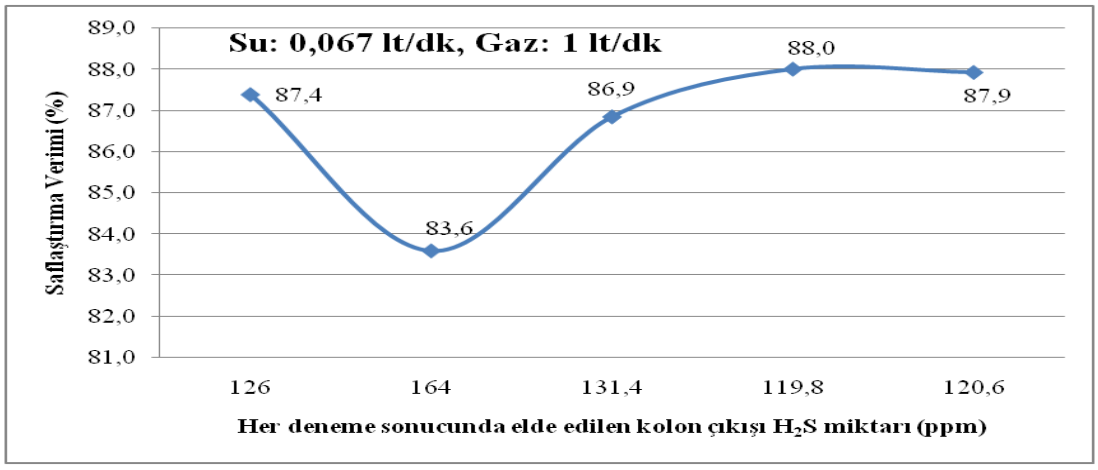
1-4 nolu denemeye ait deneme sonuçlarında elde edilen kolon çıkışı H_2S miktarı ve saflaştırma verimi grafiği Şekil 4.4'de verilmiştir. Buna göre en düşük verim %65,8 olarak gerçekleşirken en yüksek verim %69,6 olarak hesaplanmıştır. Beş ayrı denemenin ortalama değeri ise 325,7 ppm H_2S, %67,4 saflaştırma verimi olmuştur.



Şekil 4.4. 0,042 lt/dk su, 4 lt/dk biyogaz, beş ayrı deneme sonucu

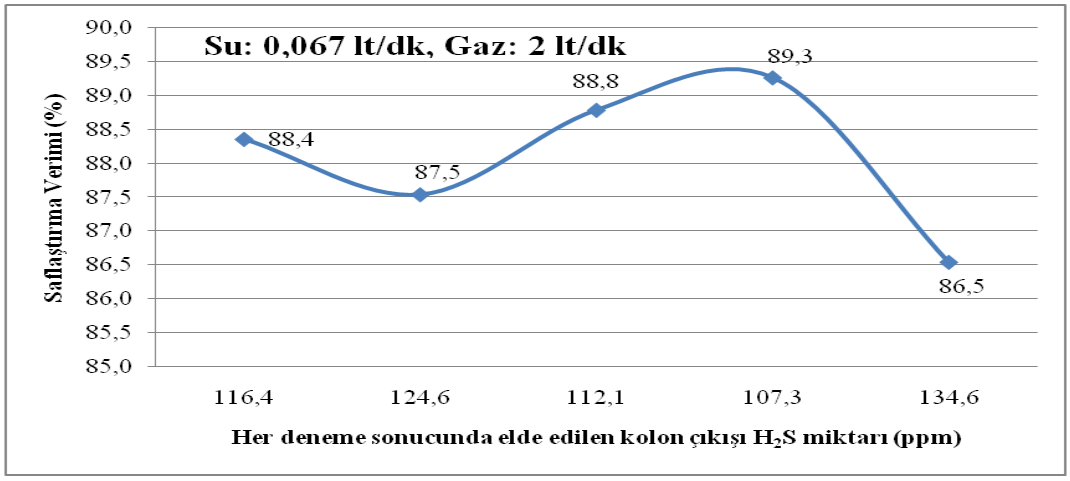
4.1.1.2. 2 nolu deneme: Su debisi 0,067 lt/dk, biyogaz debisi 1-4 lt/dk

2-1 nolu denemeye ait deneme sonuçlarında elde edilen kolon çıkışı H_2S miktarı ve saflaştırma verimi grafiği Şekil 4.5'te verilmiştir. Buna göre en düşük verim %83,6 olarak gerçekleşirken en yüksek verim %88,0 olarak hesaplanmıştır. Beş ayrı denemenin ortalama değeri ise 132,3 ppm H_2S, %86,8 saflaştırma verimi olmuştur.



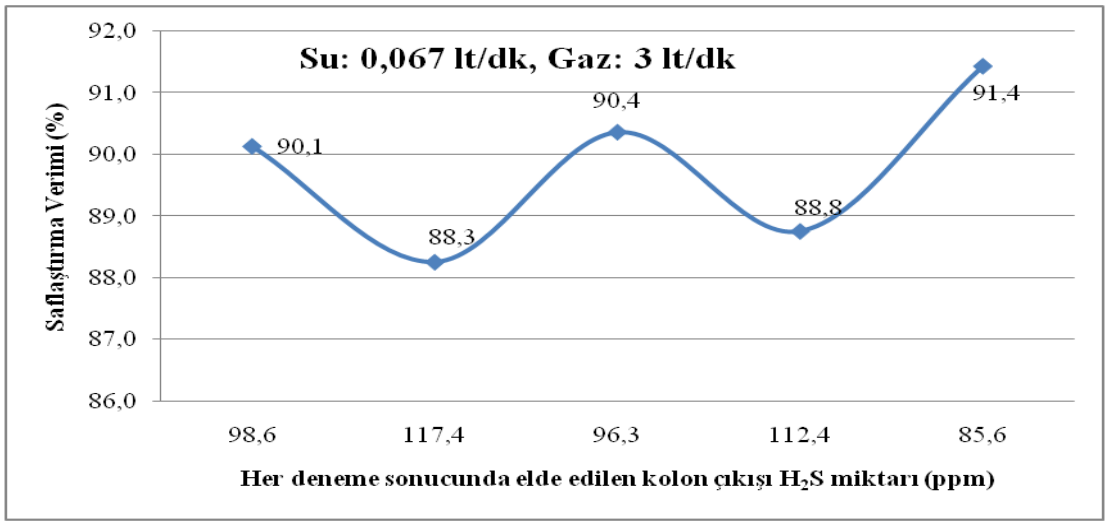
Şekil 4.5. 0,067 lt/dk su, 1 lt/dk biyogaz, beş ayrı deneme sonucu

2-2 nolu denemeye ait deneme sonuçlarında elde edilen kolon çıkışı H_2S miktarı ve saflaştırma verimi grafiği Şekil 4.6'da verilmiştir. Buna göre en düşük verim %86,5 olarak gerçekleşirken en yüksek verim %89,3 olarak hesaplanmıştır. Beş ayrı denemenin ortalama değeri ise 119,0 ppm H_2S, %88,1 saflaştırma verimi olmuştur.



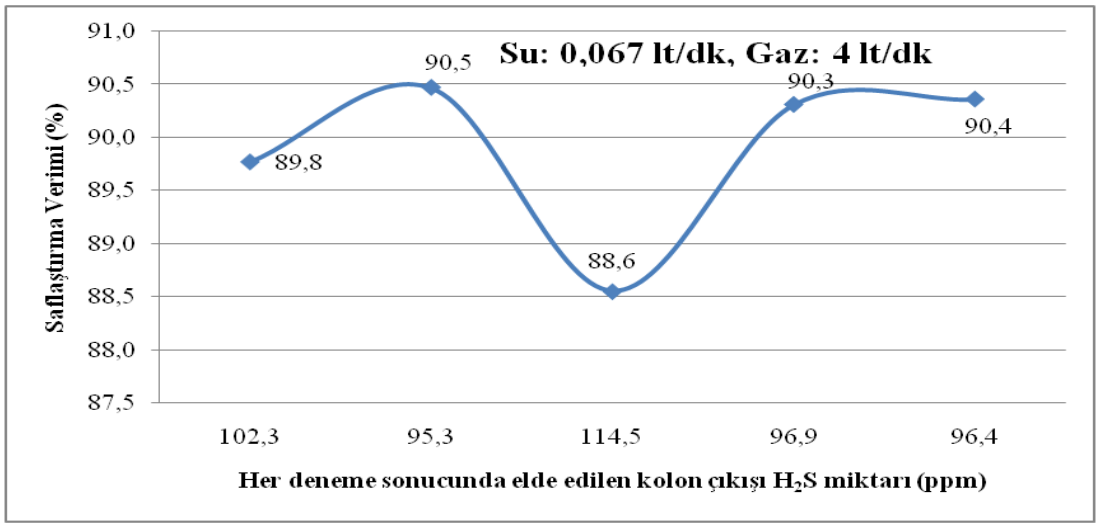
Şekil 4.6. 0,067 lt/dk su, 2 lt/dk biyogaz, beş ayrı deneme sonucu

2-3 nolu denemeye ait deneme sonuçlarında elde edilen kolon çıkışı H_2S miktarı ve saflaştırma verimi grafiği Şekil 4.7'de verilmiştir. Buna göre en düşük verim %88,3 olarak gerçekleşirken en yüksek verim %91,4 olarak hesaplanmıştır. Beş ayrı denemenin ortalama değeri ise 120,1 ppm H_2S, %89,8 saflaştırma verimi olmuştur.



Şekil 4.7. 0,067 lt/dk su, 3 lt/dk biyogaz, beş ayrı deneme sonucu

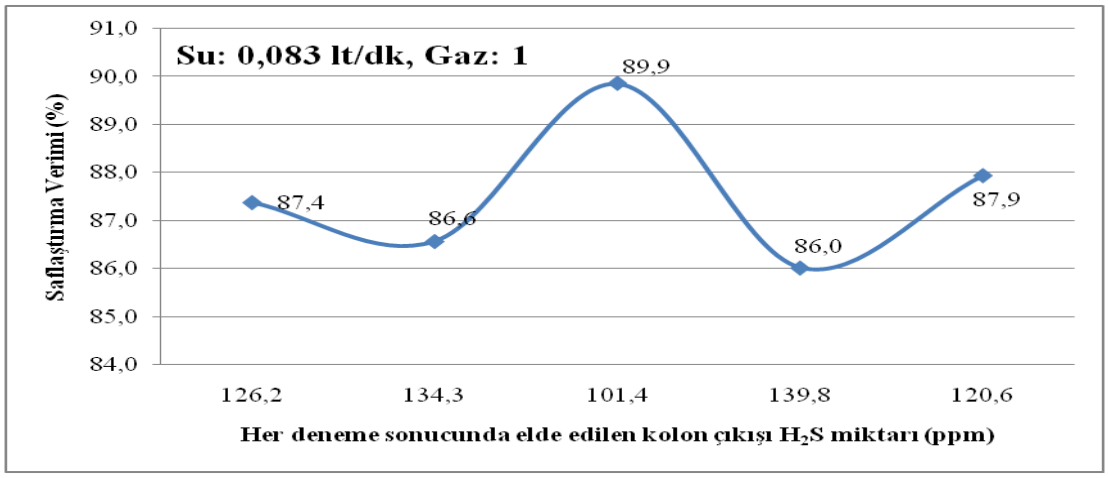
2-4 nolu denemeye ait deneme sonuçlarında elde edilen kolon çıkışı H_2S miktarı ve saflaştırma verimi grafiği Şekil 4.8'de verilmiştir. Buna göre en düşük verim %88,6 olarak gerçekleşirken en yüksek verim %90,5 olarak hesaplanmıştır. Beş ayrı denemenin ortalama değeri ise 101,1 ppm H_2S, %89,9 saflaştırma verimi olmuştur.



Şekil 4.8. 0,067 lt/dk su, 4 lt/dk biyogaz, beş ayrı deneme sonucu

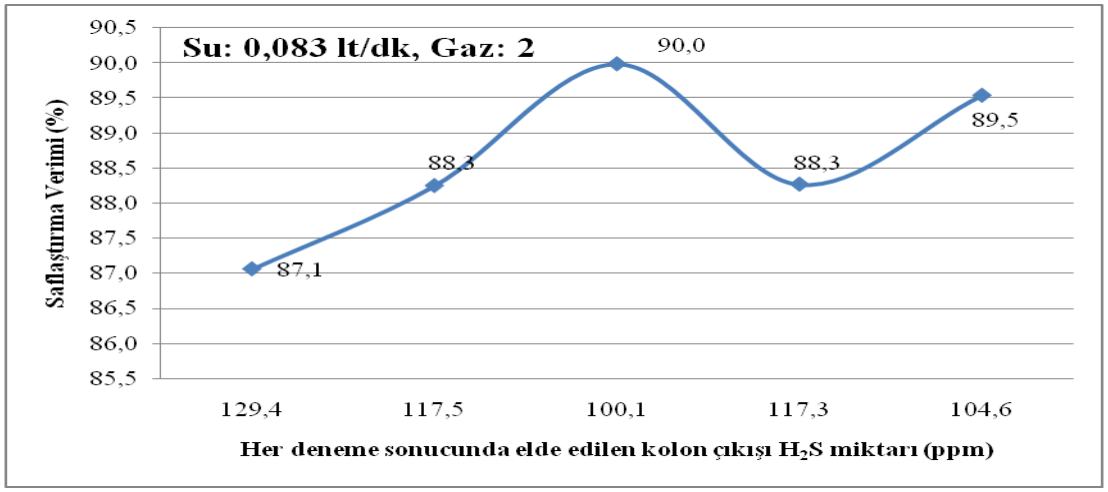
4.1.1.3. 3 nolu deneme: Su debisi 0,083 lt/dk, biyogaz debisi 1-4 lt/dk

3-1 nolu denemeye ait deneme sonuçlarında elde edilen kolon çıkışı H_2S miktarı ve saflaştırma verimi grafiği Şekil 4.9'da verilmiştir. Buna göre en düşük verim %86 olarak gerçekleşirken en yüksek verim %89,9 olarak hesaplanmıştır. Beş ayrı denemenin ortalama değeri ise 124,4 ppm H_2S, %87,6 saflaştırma verimi olmuştur.



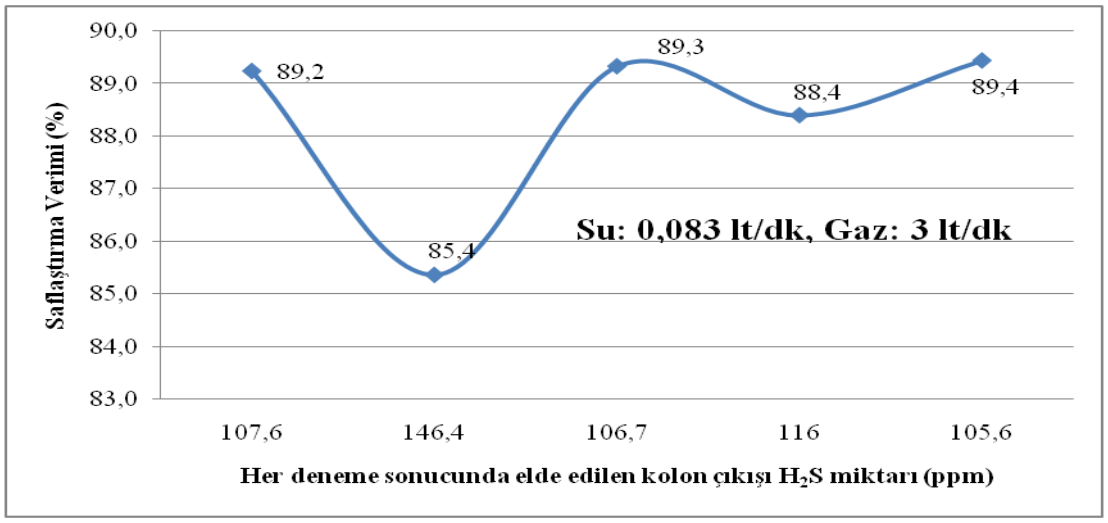
Şekil 4.9. 0,083 lt/dk su, 1 lt/dk biyogaz, beş ayrı deneme sonucu

3-2 nolu denemeye ait deneme sonuçlarında elde edilen kolon çıkışı H_2S miktarı ve saflaştırma verimi grafiği Şekil 4.10'da verilmiştir. Buna göre en düşük verim %87,1 olarak gerçekleşirken en yüksek verim %90 olarak hesaplanmıştır. Beş ayrı denemenin ortalama değeri ise 113,7 ppm H_2S, %88,6 saflaştırma verimi olmuştur.



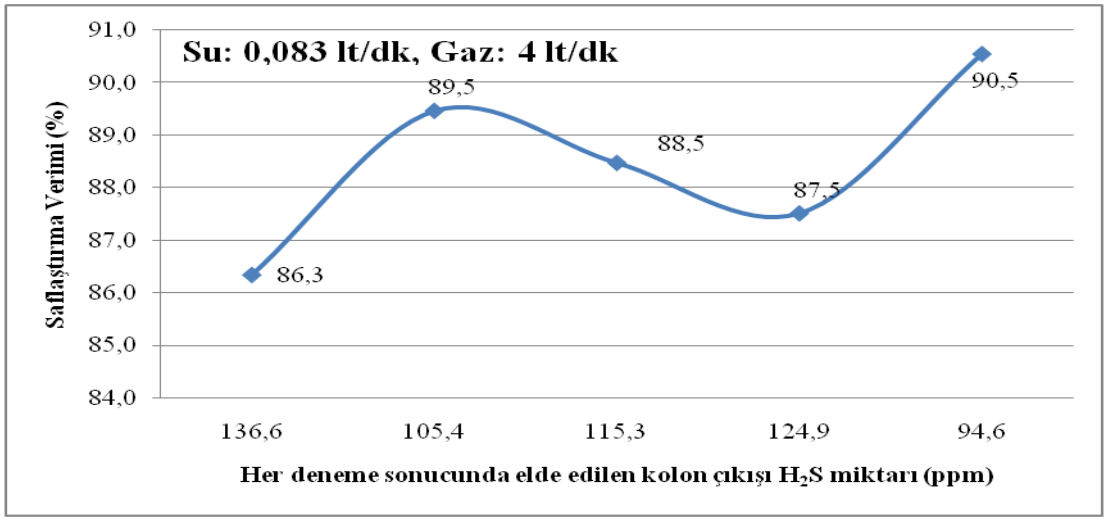
Şekil 4.10. 0,083 lt/dk su, 2 lt/dk biyogaz, beş ayrı deneme sonucu

3-3 nolu denemeye ait deneme sonuçlarında elde edilen kolon çıkışı H_2S miktarı ve saflaştırma verimi grafiği Şekil 4.11'de verilmiştir. Buna göre en düşük verim %85,4 olarak gerçekleşirken en yüksek verim %89,3 olarak hesaplanmıştır. Beş ayrı denemenin ortalama değeri ise 116,4 ppm H_2S, %88,4 saflaştırma verimi olmuştur.



Şekil 4.11. 0,083 lt/dk su, 3 lt/dk biyogaz, beş ayrı deneme sonucu

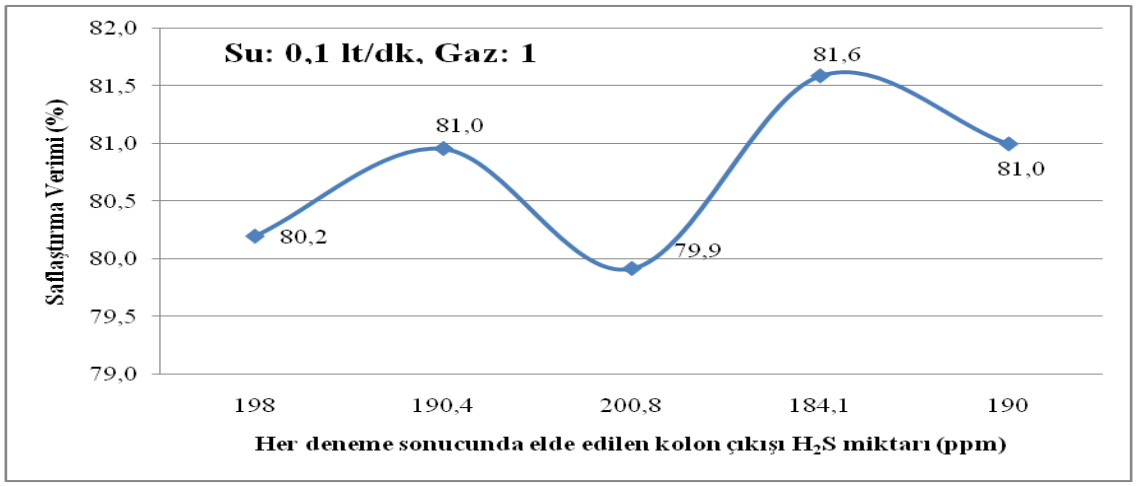
3-4 nolu denemeye ait deneme sonuçlarında elde edilen kolon çıkışı H_2S miktarı ve saflaştırma verimi grafiği Şekil 4.12'de verilmiştir. Buna göre en düşük verim %86,3 olarak gerçekleşirken en yüksek verim %90,5 olarak hesaplanmıştır. Beş ayrı denemenin ortalama değeri ise 115,3 ppm H_2S, %88,5 saflaştırma verimi olmuştur.



Şekil 4.12. 0,083 lt/dk su, 4 lt/dk biyogaz, beş ayrı deneme sonucu

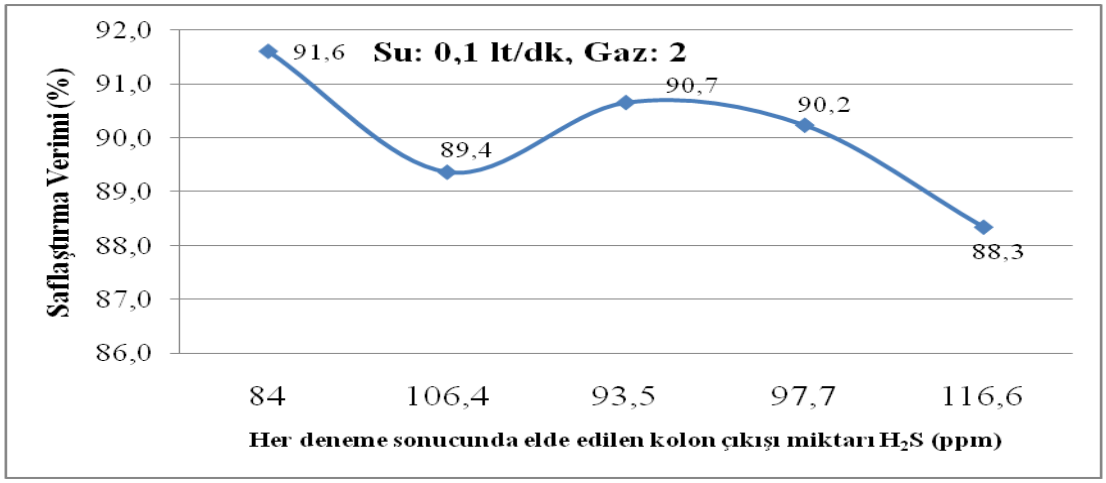
4.1.1.4. 4 nolu deneme: Su debisi 0,1 lt/dk, biyogaz debisi 1-4 lt/dk

4-1 nolu denemeye ait deneme sonuçlarında elde edilen kolon çıkışı H_2S miktarı ve saflaştırma verimi grafiği Şekil 4.13'de verilmiştir. Buna göre en düşük verim %79,9 olarak gerçekleşirken en yüksek verim %81,6 olarak hesaplanmıştır. Beş ayrı denemenin ortalama değeri ise 192,6 ppm H_2S, %80,7 saflaştırma verimi olmuştur.



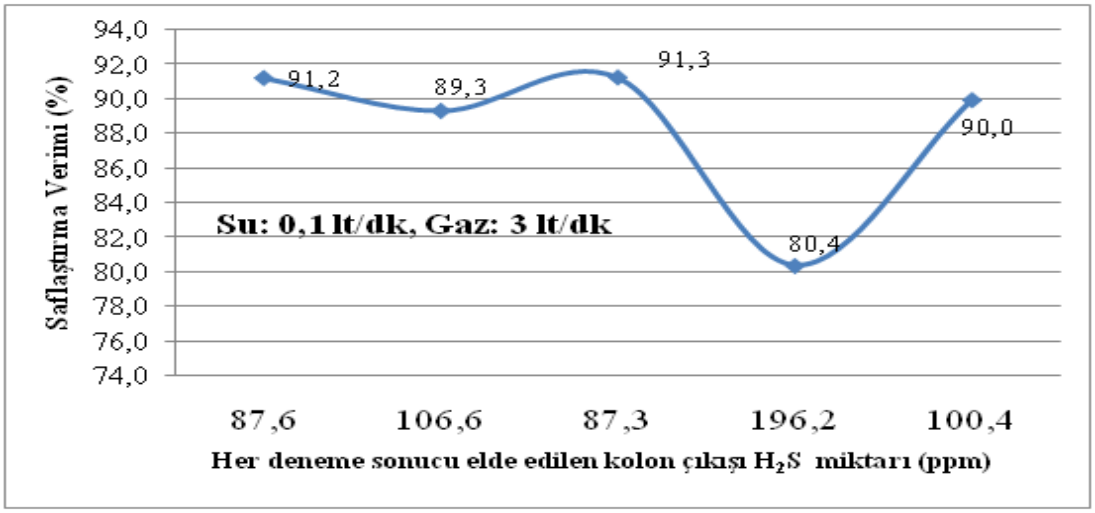
Şekil 4.13. 0,1 lt/dk su, 1 lt/dk biyogaz, beş ayrı deneme sonucu

4-2 nolu denemeye ait deneme sonuçlarında elde edilen kolon çıkışı H_2S miktarı ve saflaştırma verimi grafiği Şekil 4.14'de verilmiştir. Buna göre en düşük verim %88,3 olarak gerçekleşirken en yüksek verim %91,6 olarak hesaplanmıştır. Beş ayrı denemenin ortalama değeri ise 99,6 ppm H_2S, %90,0 saflaştırma verimi olmuştur.



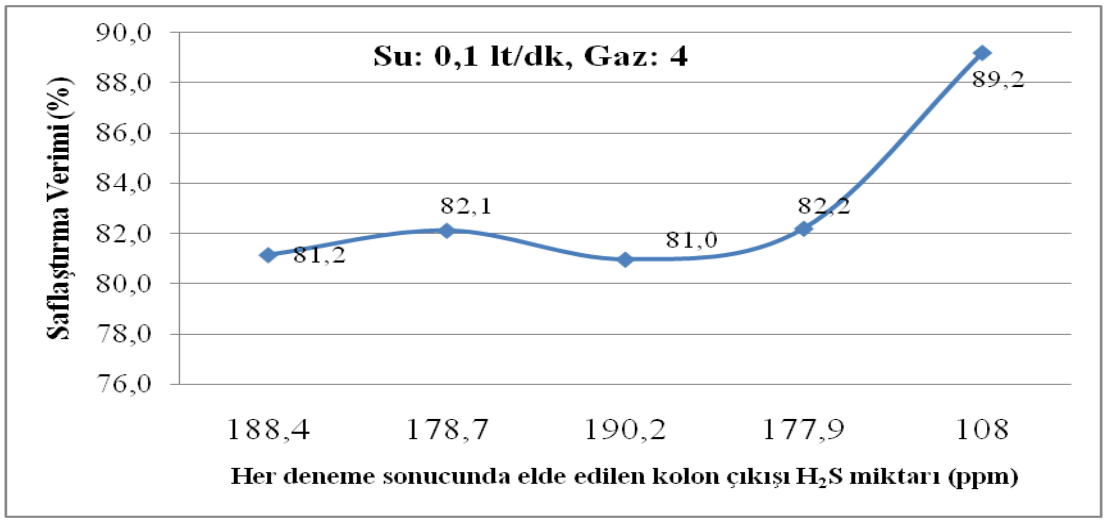
Şekil 4.14. 0,1 lt/dk su, 2 lt/dk biyogaz, beş ayrı deneme sonucu

4-3 nolu denemeye ait deneme sonuçlarında elde edilen kolon çıkışı H_2S miktarı ve saflaştırma verimi grafiği Şekil 4.15'te verilmiştir. Buna göre en düşük verim %80,4 olarak gerçekleşirken en yüksek verim %91,3 olarak hesaplanmıştır. Beş ayrı denemenin ortalama değeri ise 115,6 ppm H_2S, %88,4 saflaştırma verimi olmuştur.



Şekil 4.15. 0,1 lt/dk su, 3 lt/dk biyogaz, beş ayrı deneme sonucu

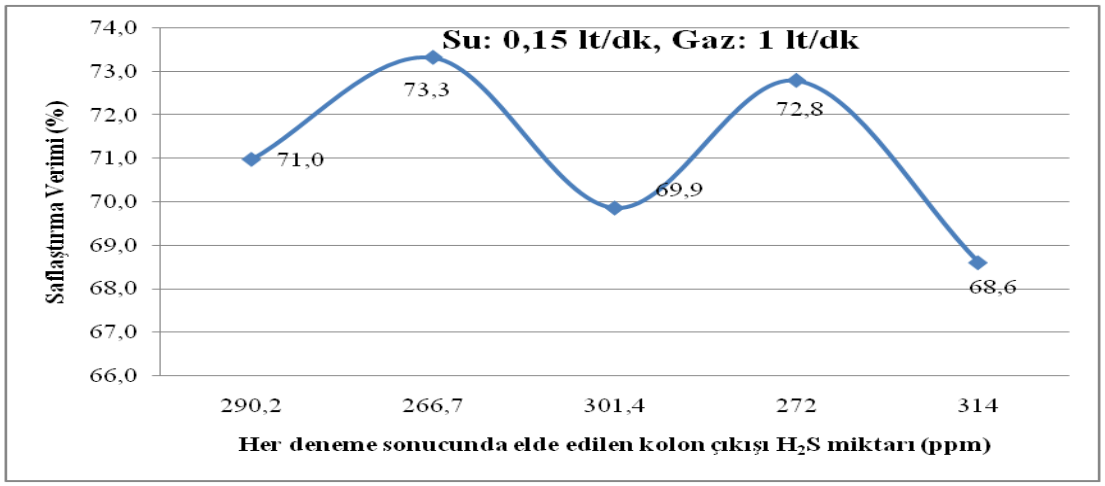
4-4 nolu denemeye ait deneme sonuçlarında elde edilen kolon çıkışı H_2S miktarı ve saflaştırma verimi grafiği Şekil 4.16'da verilmiştir. Buna göre en düşük verim %81,2 olarak gerçekleşirken en yüksek verim %89,2 olarak hesaplanmıştır. Beş ayrı denemenin ortalama değeri ise 168,6 ppm H_2S, %83,1 saflaştırma verimi olmuştur.



Şekil 4.16. 0,1 lt/dk su, 4 lt/dk biyogaz, beş ayrı deneme sonucu

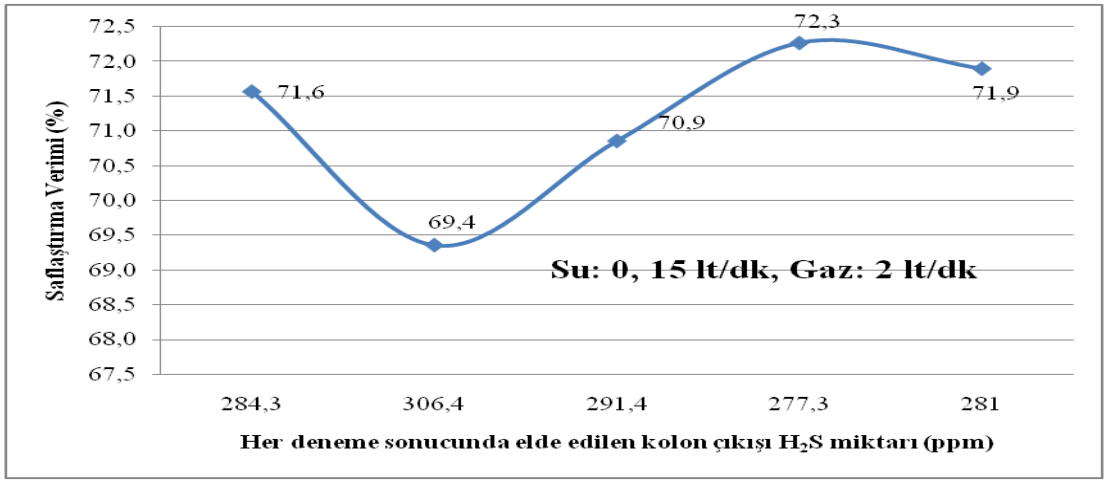
4.1.1.5. 5 nolu deneme: Su debisi 0,15 lt/dk, biyogaz debisi 1-4 lt/dk

5-1 nolu denemeye ait deneme sonuçlarında elde edilen kolon çıkışı H_2S miktarı ve saflaştırma verimi grafiği Şekil 4.17'de verilmiştir. Buna göre en düşük verim %68,6 olarak gerçekleşirken en yüksek verim %73,3 olarak hesaplanmıştır. Beş ayrı denemenin ortalama değeri ise 288,8 ppm H_2S, %71,1 saflaştırma verimi olmuştur.



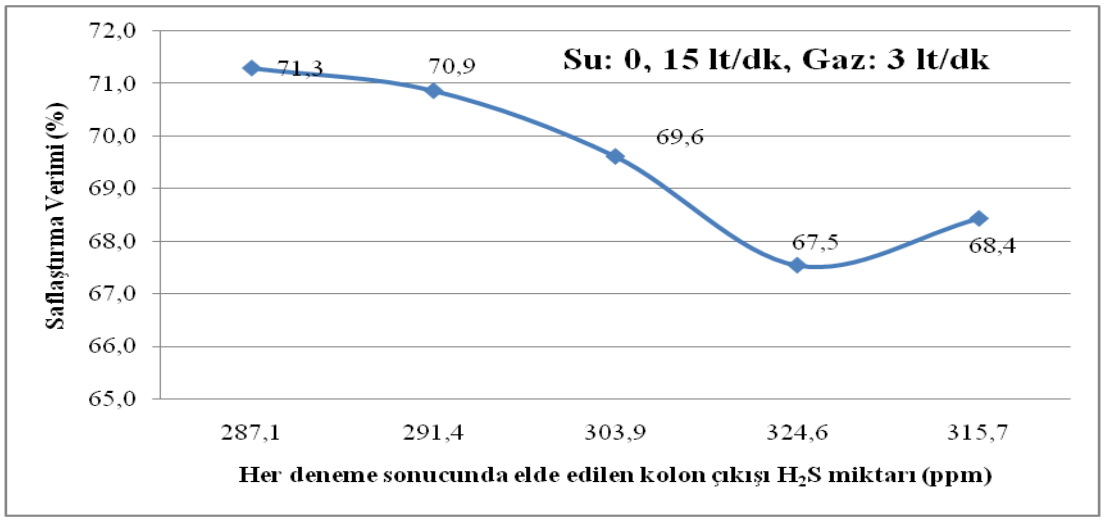
Şekil 4.17. 0,15 lt/dk su, 1 lt/dk biyogaz, beş ayrı deneme sonucu

5-2 nolu denemeye ait deneme sonuçlarında elde edilen kolon çıkışı H_2S miktarı ve saflaştırma verimi grafiği Şekil 4.18'de verilmiştir. Buna göre en düşük verim %69,4 olarak gerçekleşirken en yüksek verim %72,3 olarak hesaplanmıştır. Beş ayrı denemenin ortalama değeri ise 288,1 ppm H_2S, %71,2 saflaştırma verimi olmuştur.



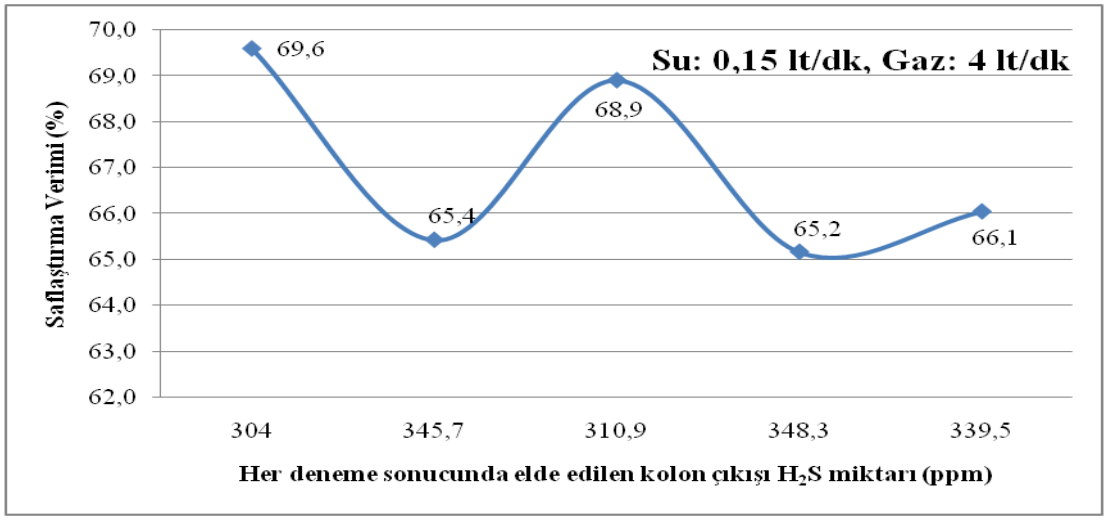
Şekil 4.18. 0,15 lt/dk su, 2 lt/dk biyogaz, beş ayrı deneme sonucu

5-3 nolu denemeye ait deneme sonuçlarında elde edilen kolon çıkışı H_2S miktarı ve saflaştırma verimi grafiği Şekil 4.19'da verilmiştir. Buna göre en düşük verim %67,5 olarak gerçekleşirken en yüksek verim %71,3 olarak hesaplanmıştır. Beş ayrı denemenin ortalama değeri ise 304,5 ppm H_2S, %74,4 saflaştırma verimi olmuştur.



Şekil 4.19. 0,15 lt/dk su, 3 lt/dk biyogaz, beş ayrı deneme sonucu

5-4 nolu denemeye ait deneme sonuçlarında elde edilen kolon çıkışı H_2S miktarı ve saflaştırma verimi grafiği Şekil 4.20'de verilmiştir. Buna göre en düşük verim %65,2 olarak gerçekleşirken en yüksek verim %69,6 olarak hesaplanmıştır. Beş ayrı denemenin ortalama değeri ise 329,7 ppm H_2S, %67 saflaştırma verimi olmuştur.



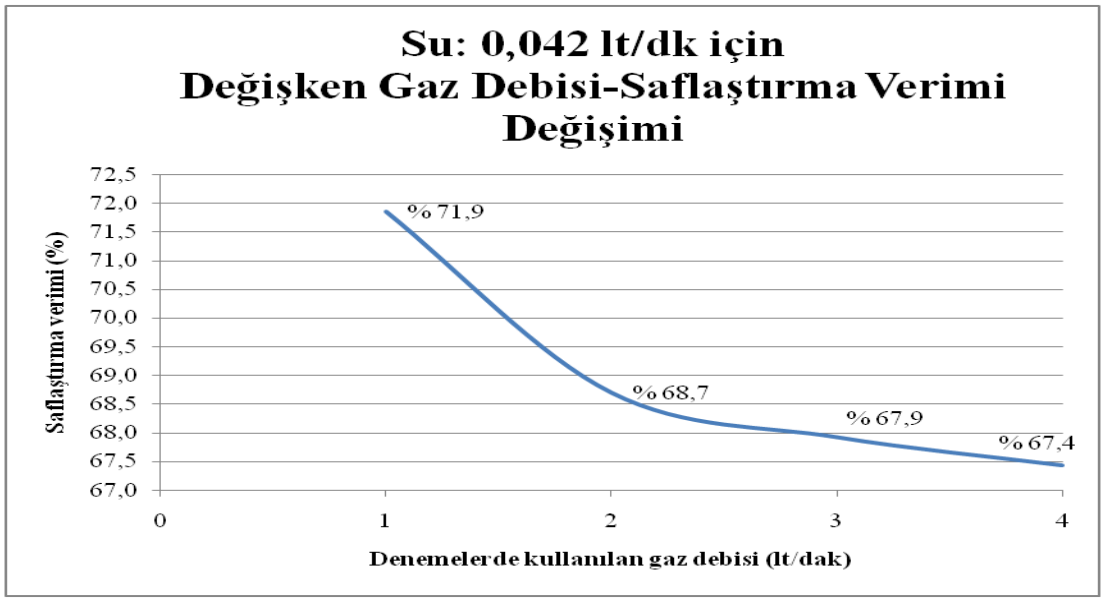
Şekil 4.20. 0,15 lt/dk su, 4 lt/dk biyogaz, beş ayrı deneme sonucu

Her bir su debisine karşılık dört farklı biyogaz debisi için toplamda 100 adet deneme yapılmış olup bunların sonuçları Tablo 4.1'de verilmiştir.

Tablo 4.1. Dolgu malzemesinin metal talaşı olarak kullanıldığı denemeler

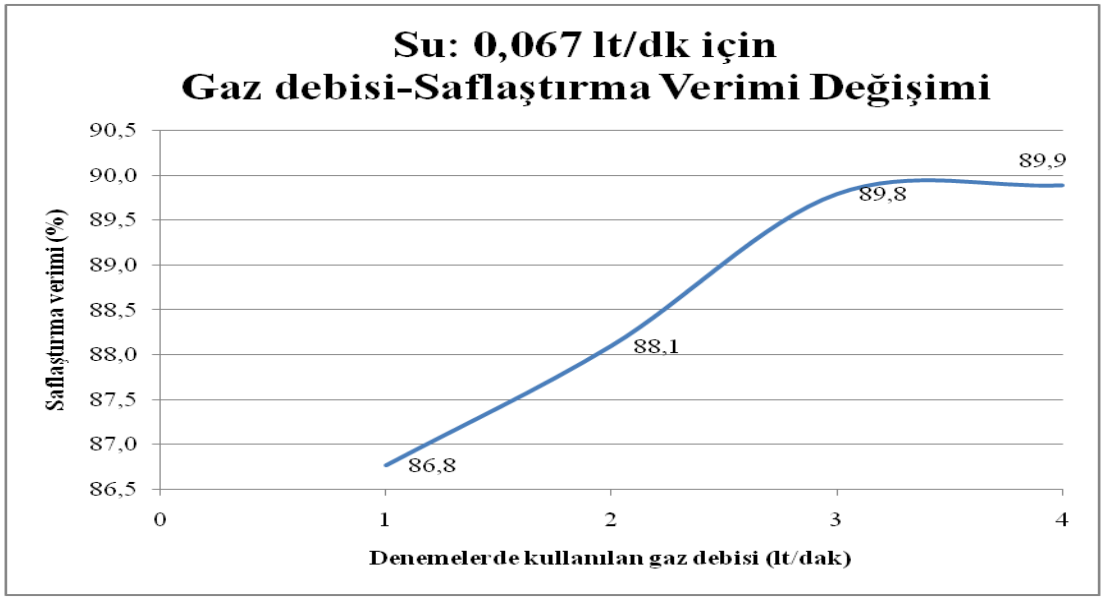
Deneme No	Kolon Çıkış Konsantrasyonu Ortalama Değeri - H_2S (ppm)	Saflaştırma Verimi (%)
1-1	281,42	71,8
1-2	313,02	68,7
1-3	320,78	67,9
1-4	325,70	67,4
2-1	132,36	86,8
2-2	119,00	88,1
2-3	102,06	89,8
2-4	101,08	89,9
3-1	124,46	87,6
3-2	113,78	88,6
3-3	116,46	88,4
3-4	115,36	88,5
4-1	192,66	80,7
4-2	99,64	90,0
4-3	115,62	88,4
4-4	168,64	83,1
5-1	288,86	71,1
5-2	288,08	71,2
5-3	304,54	74,4
5-4	329,68	67,0

Farklı su ve biyogaz debisi için yapılan denemelerde biyogaz debisinin saflaştırma verimi üzerindeki etkisini gösteren grafikler aşağıdaki Şekil 4.21-4.25'te verilmiştir.



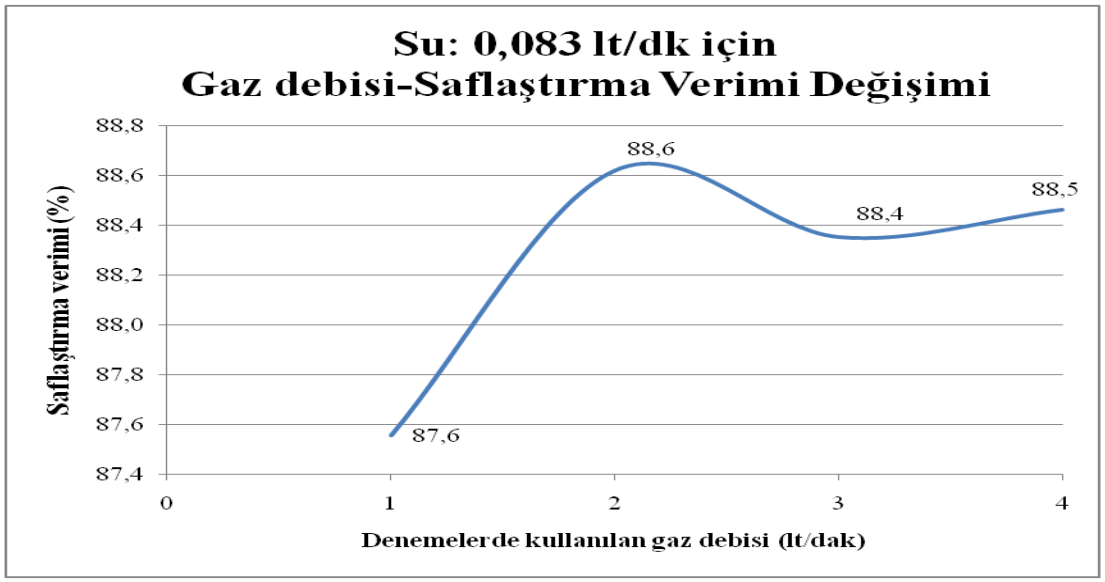
Şekil 4.21. 0,042 lt/dk su debisi için deneme sonuçları

0,042 lt/dk su debisi için en yüksek saflaştırma verimi 1 lt/dk gaz debisiyle yapılan denemede elde edilmiş olup deneme sonucunda saflaştırma verimi %71,9 olarak hesaplanmıştır.



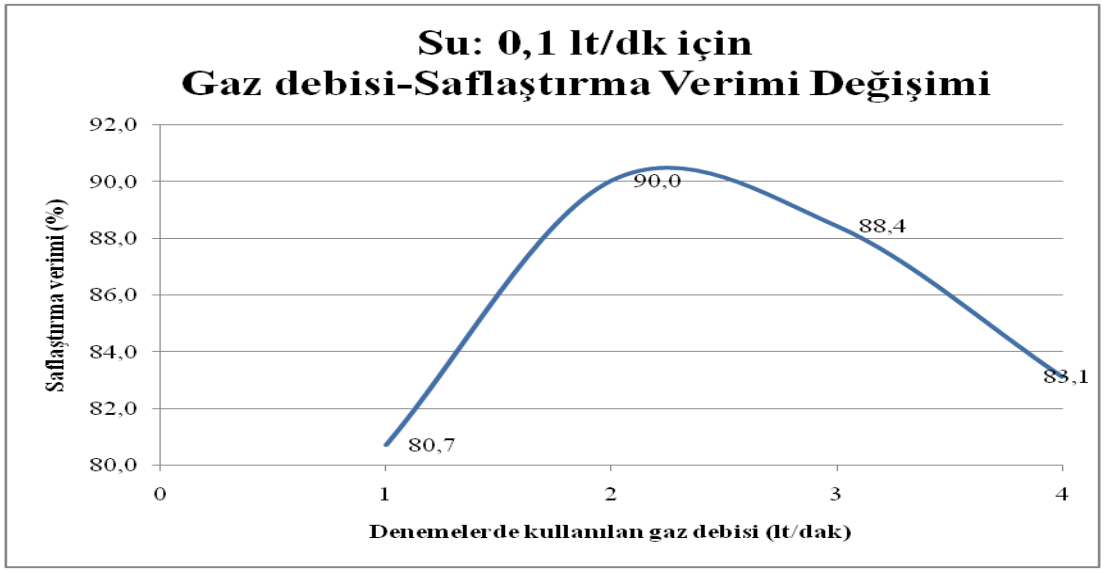
Şekil 4.22. 0,067 lt/dk su için deneme sonuçları

0,067 lt/dk su debisi için en yüksek saflaştırma verimi 4 lt/dk gaz debisiyle yapılan denemede elde edilmiş olup deneme sonucunda saflaştırma verimi %89,9 olarak hesaplanmıştır.



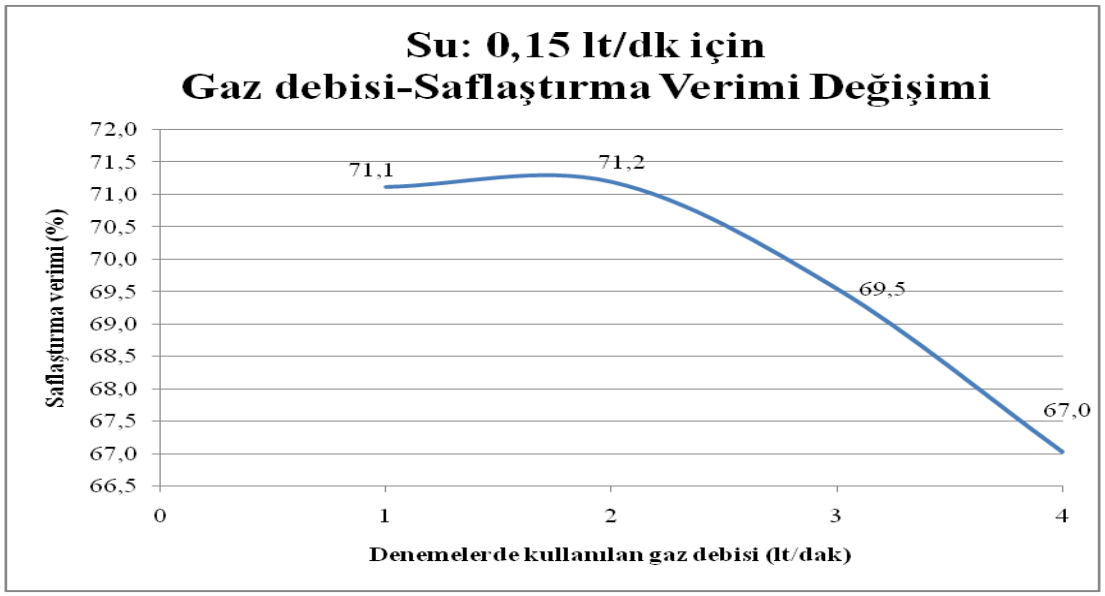
Şekil 4.23. 0,083 lt/dk su için deneme sonuçları

0,083 lt/dk su debisi için en yüksek saflaştırma verimi 2 lt/dk gaz debisiyle yapılan denemede elde edilmiş olup deneme sonucunda saflaştırma verimi %88,6 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.24. 0,1 lt/dk su için deneme sonuçları

0,1 lt/dk su debisi için en yüksek saflaştırma verimi 2 lt/dk gaz debisiyle yapılan denemede elde edilmiş olup deneme sonucunda ortalama saflaştırma verimi %90,0 olarak hesaplanmıştır.

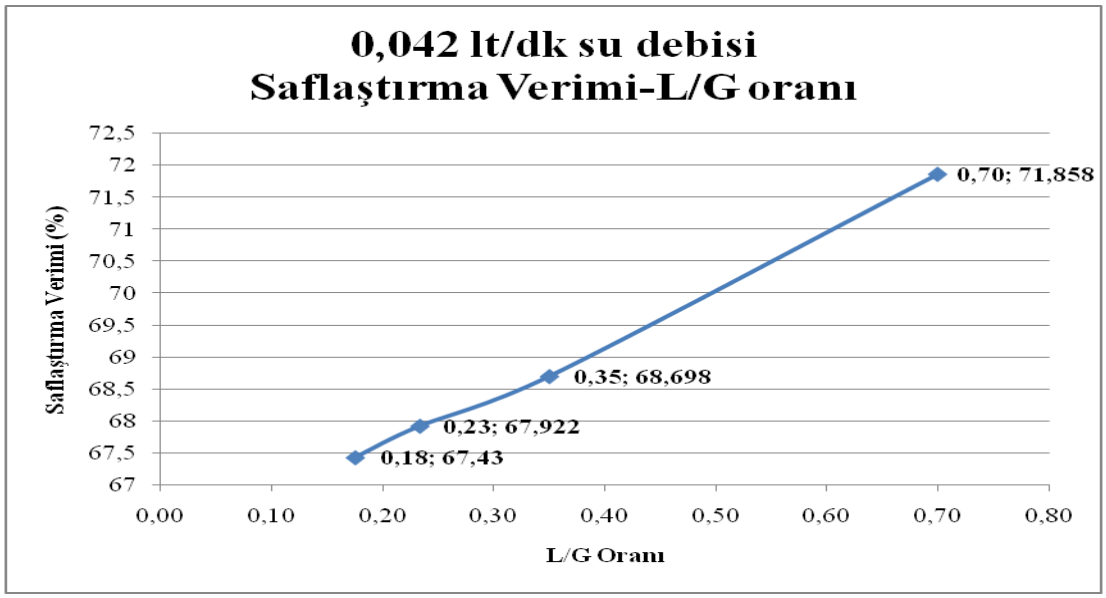


Şekil 4.25. 0,15 lt/dk su için deneme sonuçları

0,15 lt/dk su debisi için en yüksek saflaştırma verimi 1 lt/dk gaz debisiyle yapılan denemede elde edilmiş olup deneme sonucunda saflaştırma verimi %71,1 olarak hesaplanmıştır.

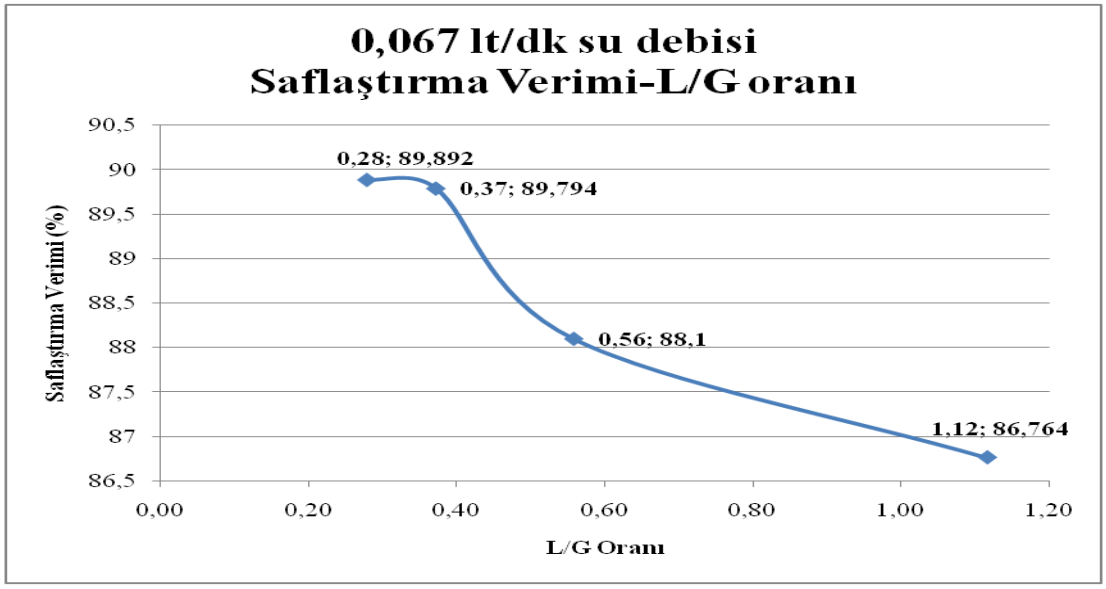
4.1.2. Sıvı miktarının gaz miktarına oranı

Dolgulu kolon ile yapılan saflaştırma işlemlerinde kolon etkinliğini etkileyen bir diğer parametre sıvı miktarının gaz miktarına (L/G) oranıdır. Denemelerdeki parametrelere bakıldığında L/G oranını saflaştırma verimine göre değişimi aşağıdaki Şekil 4.26-4.30'da verilmiştir.



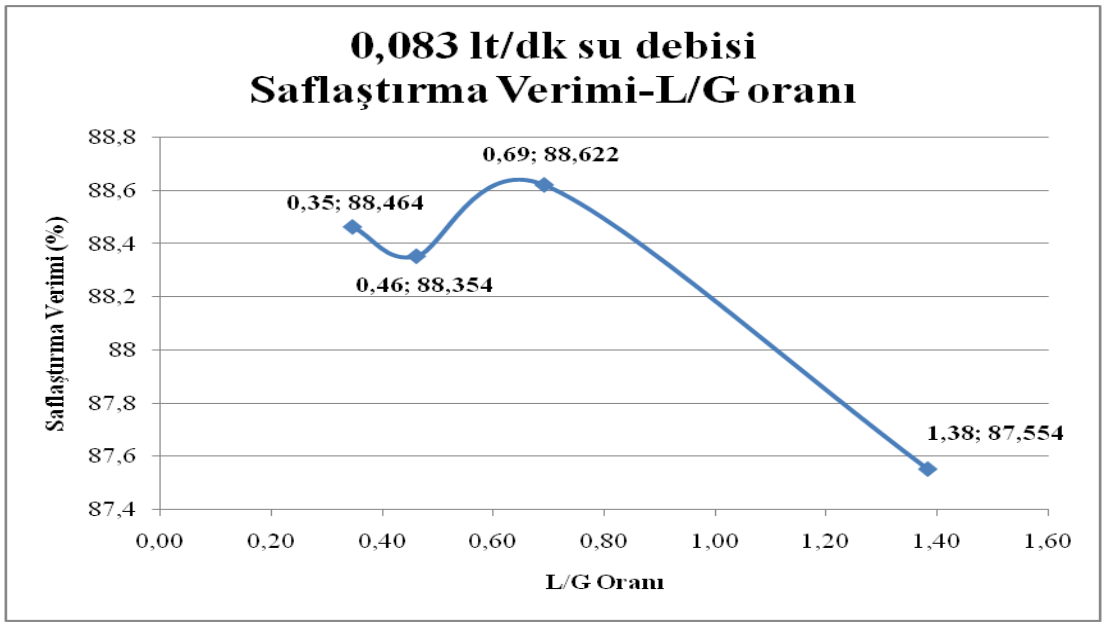
Şekil 4.26. 0,042 lt/dk su debisi için L/G oranları

0,042 lt/dk su debisi ile yapılan denemede 0,18-0,70 lt/m^3 arasında değişen L/G oranı belirlenmiştir.



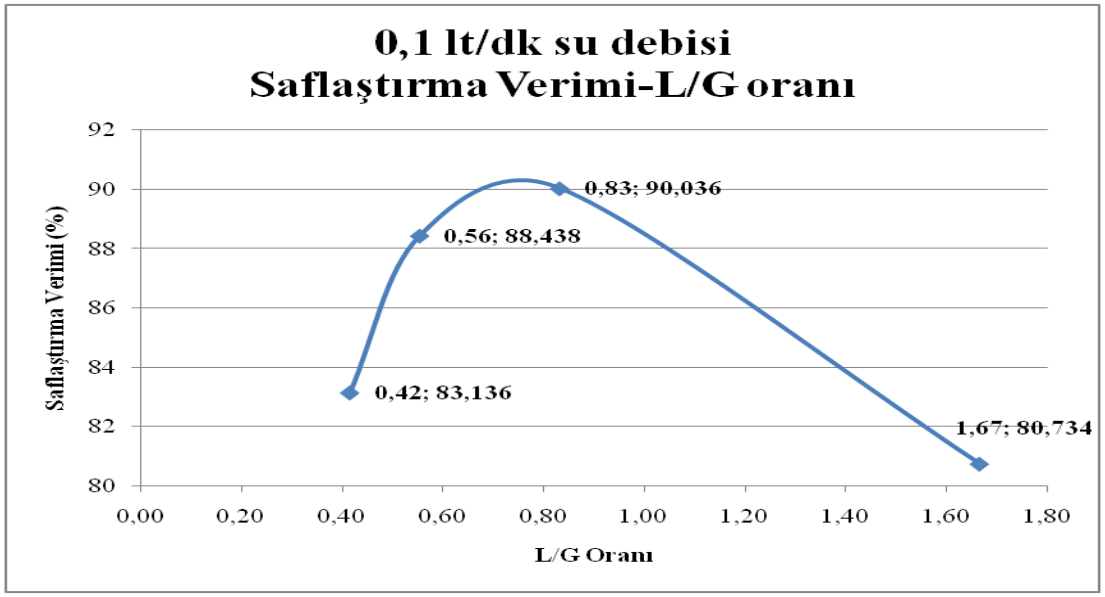
Şekil 4.27. 0,067 lt/dk su debisi için L/G oranları

0,067 lt/dk su debisi ile yapılan denemede 0,28-1,12 lt/m^3 arasında değişen L/G oranı belirlenmiştir.



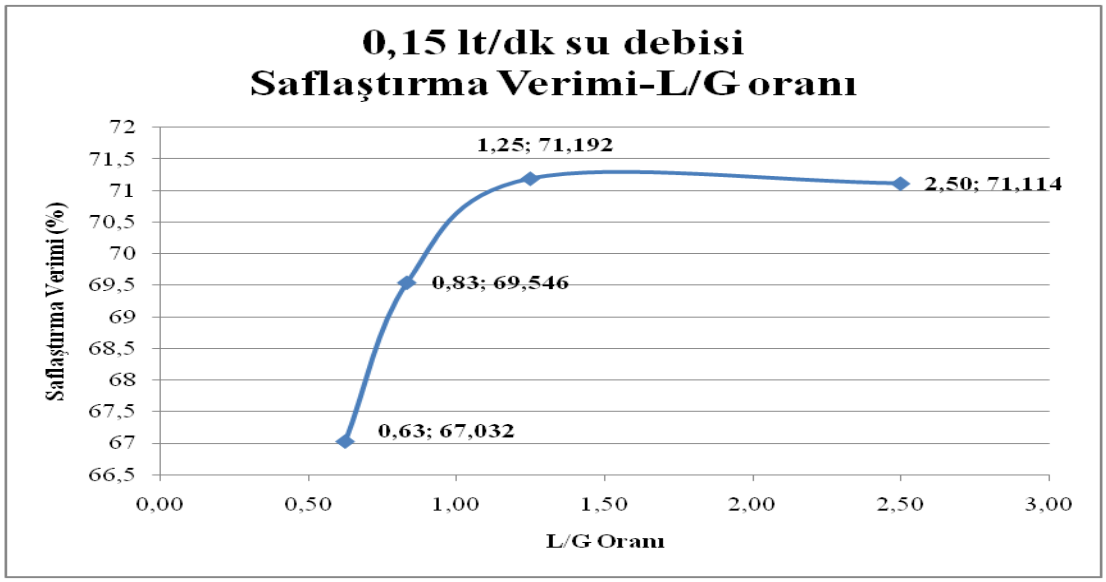
Şekil 4.28. 0,083 lt/dk su debisi için L/G oranları

0,083 lt/dk su debisi ile yapılan denemede 0,35-1,38 lt/m^3 arasında değişen L/G oranı belirlenmiştir.



Şekil 4.29. 0,1 lt/dk su debisi için L/G oranları

0,1 lt/dk su debisi ile yapılan denemede 0,42-1,67 lt/m^3 arasında değişen L/G oranı belirlenmiştir.



Şekil 4.30. 0,15 lt/dk su debisi için L/G oranları

0,15 lt/dk su debisi ile yapılan denemede 0,63-2,50 arasında değişen L/G oranı belirlenmiştir.

L/G oranının 0,7-2,7 lt/m^3 değerleri arasında olması çeşitli kaynaklarda gösterilmektedir [42,43]. Buna göre 0,1 lt/dk su debisi ile yapılan denemede L/G oranı literatür değerleri arasında olmuştur.

4.1.3. Deneme kayıpları

Saflaştırma işlemi için su kullanılması nedeniyle denemeler sırasında bir miktar metan da su tarafından absorbe edilmiştir. Biyogaz içerisinde yanıcı olan ve kalorifik değeri sağlayan metanın bir miktarının kaybedilmesi istenmeyen bir durumdur ancak su ile olan etkileşimden ötürü bu kayıp gerçekleşmiştir. Dolayısıyla metal talaşı ile yapılan denemelerde kolon giriş konsantrasyonu hacimsel olarak %55 olan metan gazının kolon çıkışındaki değerleri gaz analiz cihazı ile analiz edilmiş ve bu değerler Tablo 4.2'de verilmiştir.

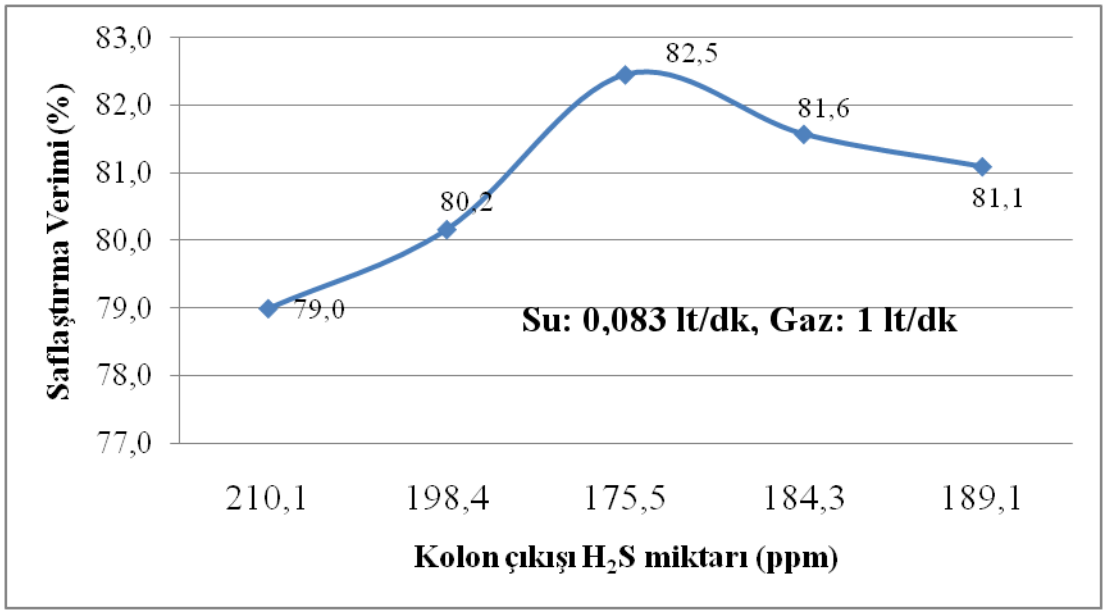
Tablo 4.2. Metan gazı hacimsel değerleri

Su	Biyogaz	Kolon Giriş	Kolon Çıkış	Kayıp
lt/dk	lt/dk	CH_4 (% hacim)	CH_4 (% hacim)	CH_4 (%)
0,042	1	55	50,05	9
	2	55	49,78	9,5
	3	55	50,11	8,9
	4	55	50,66	7,9
0,067	1	55	51,65	6,1
	2	55	51,7	6
	3	55	51,76	5,9
	4	55	51,76	5,89
0,083	1	55	51,48	6,4
	2	55	51,32	6,7
	3	55	51,04	7,2
	4	55	51,1	7,1
0,1	1	55	51,87	5,7
	2	55	51,81	5,8
	3	55	51,92	5,6
	4	55	51,81	5,8
0,15	1	55	50,6	8
	2	55	50,33	8,5
	3	55	50,16	8,8
	4	55	50,11	8,9

Tablo 4.2'ye göre denemelerde metan kaybı %5,6-9,5 arasında gerçekleşmiştir. Buna göre en az metan kaybı 0,1 lt/dk su, 3 lt/dk gaz debili denemede olmuştur. Literatürde bulunan mevcut çalışmalara bakıldığında su ile yıkama yapılan denemelerde metan kaybı %2-4,7 arasında değişen oranlarda olduğu ifade edilmiştir [12,37]. Dolayısıyla denemeler sırasında yaşanan metan kaybı literatür değerinin biraz üzerinde gerçekleşmiştir.

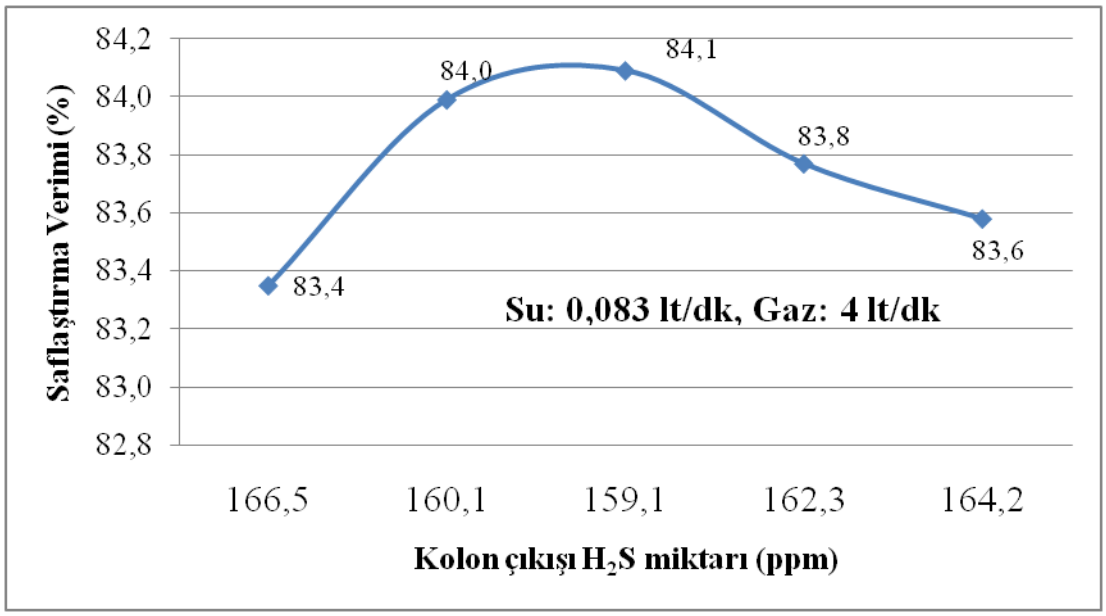
4.1.4. Yeşil klasik fiber ile yapılan denemeler

Dolgu kolonuna metal talaşı yerine yeşil klasik fiber koyularak yapılan denemelerde elde edilen en iyi saflaştırma sonuçları aşağıdaki karışımlarda olmuştur. 1 nolu denemeye ait kolon çıkışı H_2S miktarı ve saflaştırma verimi grafiği Şekil 4.31'de verilmiştir. Buna göen düşük verim %79 olarak gerçekleşirken en yüksek verim %82,5 olarak hesaplanmıştır. Beş ayrı denemenin ortalama değeri ise 101,1 ppm H_2S, %80,9 saflaştırma verimi olmuştur.



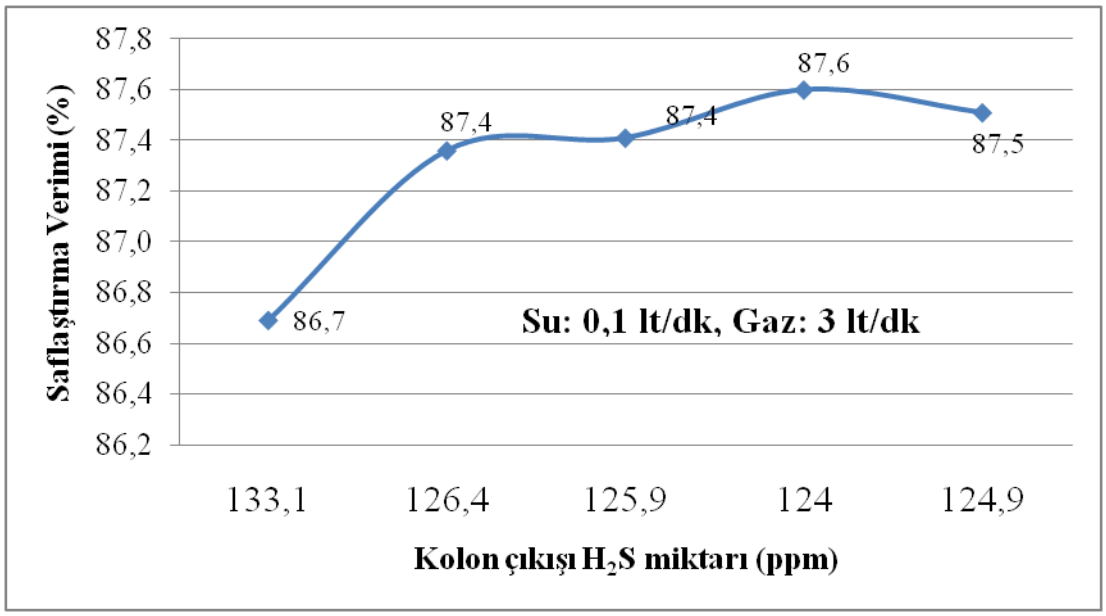
Şekil 4.31. 0,083 lt/dk su, 1 lt/dk biyogaz, beş ayrı deneme sonucu

2 nolu denemeye ait deneme sonuçlarında elde edilen kolon çıkışı H_2S miktarı ve saflaştırma verimi grafiği Şekil 4.32'de verilmiştir. Buna göen düşük verim %83,4 olarak gerçekleşirken en yüksek verim %84,1 olarak hesaplanmıştır. Beş ayrı denemenin ortalama değeri ise 162,4 ppm H_2S, %83,8 saflaştırma verimi olmuştur.



Şekil 4.32. 0,083 lt/dk su, 4 lt/dk biyogaz, beş ayrı deneme sonucu

1 nolu denemeye ait deneme sonuçlarında elde edilen kolon çıkışı H_2S miktarı ve saflaştırma verimi grafiği Şekil 4.33'de verilmiştir. Buna göen düşük verim %86,7 olarak gerçekleşirken en yüksek verim %87,6 olarak hesaplanmıştır. Beş ayrı denemenin ortalama değeri ise 126,8 ppm H_2S, %87,3 saflaştırma verimi olmuştur.



Şekil 4.33. 0,1 lt/dk su, 3 lt/dk biyogaz, beş ayrı deneme sonucu

Yeşil klasik fiberin dolgu malzemesi olarak kullanıldığı denemeler sonuçlar metal talaşına göre daha düşük verimlilikte gerçekleşmiştir. Dolgulu kolonda su ile yıkama işlemi için tasarlanan kolonda metal talaşı daha iyi saflaştırma verimi sağlamıştır.

4.2. Deneysel Hata Analizi

Deney yaparken çeşitli nedenlerden ötürü hatalar olabiliyor. Ancak deneylerde yapılan ölçümlerin hassasiyeti incelenerek, ölçümlerde yapılan ve yapılabilecek hatalar analiz edilebilir. Genel olarak deneysel hatalar üç grupta toplanabilir. Bunların en önemlisi dikkatsizlik ve tecrübesizlikten kaynaklanan hatalardır. İkinci grup hatalar, sabit veya sistematik olarak adlandırılan hatalar olup, genel olarak tekrar edilen okumalarda görülen ve nedenleri çoğunlukla bilinmeyen hatalardır. Üçüncü grup hatalar ise, rasgele hatalar olup, deneyi yapan kişinin değişmesinden, cihazların ısınmasıyla ortaya çıkan elektronik ölçme aletlerindeki salınımlardan veya ölçme aletlerindeki olaylardan kaynaklanan hatalardır [46].

Hata analizi için sabit ve rasgele hataları belirlemek ve bunların sonuçları ne ölçüde etkilediğini ortaya koyulması gereklidir. Bu sebeple belirsizlik analizi yöntemi kullanılarak sistemde ölçülmesi gereken büyüklük ve bu büyüklüğü etki eden bağımsız değişkenlerin neden olduğu hatalar ayrı ayrı belirlenmek suretiyle hata analizi yapılmaktadır [47].

Deneylerde su ve gaz debisi debimetre kullanılarak ölçülmüştür. Gaz kompozisyonu ise gaz analiz cihazı ile belirlenmiştir. Tablo 4.3'te bu ölçüm değerlerinden kaynaklanan hatalar verilmiştir.

Tablo 4.3. Ölçümlerdeki hata miktarları

Ölçüm	Kullanılan cihaz	Ölçüm aralığı	Hata	Hassasiyet
Su debisi	Debimetre	0,07-0,7 lt/dk	0,00105	± 0,15%
Gaz debisi	New-Flow TLF-09-A akış ölçer	0-10 lt/dk	0,1	± 1%
Metan miktarı	Awieco Gaz Analiz Cihazı	0-100 % hacimsel	0,2	± 0,2%
H_2S miktarı	Awieco Gaz Analiz Cihazı	0-5.000 ppm	1	± 0,2%

Toplam hata hesabı aşağıda verilen Denklem (5.1) kullanılarak hesaplanabilir [48].

$$w_R = \left[\left(\frac{\partial R \cdot}{\partial x_1} w_1 \right)^2 + \left(\frac{\partial R \cdot}{\partial x_2} w_2 \right)^2 + \ldots\ldots + \left(\frac{\partial R \cdot}{\partial x_n} w_n \right)^2 \right]^{1/2} \quad (5.1)$$

w_R : farklı bağımsız değişkenlerden dolayı ortaya çıkan toplam hata,

R, x_1, x_2..x_n: bağımsız değişkenlerin bir fonksiyonu

W_1, W_2,..W_n ise bağımsız değişkenlerin belirsizliğidir.

Denklem (5.1) uyarınca debi ölçümdeki toplam hata hesaplanmıştır.

$w_R = [(0{,}00105)^2 + (0{,}1)^2]^{1/2} = \pm 0{,}1$ lt/dk

Debi ölçümündeki hata ±0,1 lt/dk, metan ölçümü için hata ±0,2 % hacimsel, hidrojen sülfür ölçümü için hata ±1 ppm olmuştur. Hidrojen sülfür için tespit edilen değer en iyi verim sonucunu 83 ve 85 ppm olarak değiştirmiştir. Dolayısıyla bu değerin ölçümler açısından düşük olduğu ifade edilebilir.

4.3. Denemeler Sonucunda Elde Edilen Çıktılar

Bu çalışma kapsamında yapılan denemeler neticesinde elde edilen veriler aşağıda maddeler halinde sıralanmıştır:

Saflaştırma denemeleri su debisi için 0,042-0,067-0,083-0,1-0,15 lt/dk, gaz için 1-2-3-4 lt/dk olmak üzere farklı akış koşullarında yapılmıştır. Su debisi sabit tutularak

farklı gaz debilerinde denemeler yapılmıştır. Dolayısıyla toplamda her bir akış parametresi için 5 toplamda ise 100 adet farklı su ve gaz karışımı için deneme gerçekleştirilmiştir.

Su debisinin 0,042 ve 0,15 lt/dk olduğu ve dolgu malzemesi olarak metal talaşının kullanıldığı denemelerde tespit edilen saflaştırma verimi diğer denemelere (0,067, 0,083 ve 0,1 lt/dk) kıyasla daha düşük mertebelerde gerçekleşmiştir.

Yapılan denemeler içerisinde en yüksek saflaştırma verimi ise 0,1 lt/dk su, 2 lt/dk gaz debisiyle yapılan denemede elde edilmiştir. Bu deneme metal talaşı ile yapılmış olup 1.000 ppm H_2S içeriğindeki gaz bileşimi kolondan 84 ppm olarak çıkmış ve saflaştırma verimi %91,6 seviyelerine kadar ulaşmıştır. ChemCAD ile yapılan denemeler neticesinde ise en iyi saflaştırma verimi %94,14 olarak tespit edilmişti. Dolayısıyla yapılan denemelerin simülasyon çalışmalarına oldukça yakın olduğu ortaya çıkmıştır.

Yeşil klasik fiber ile yapılan denemelerde metal talaşı ile yapılan denemelerdeki en iyi şartlar denenmiş olup elde edilen verilere göre en iyi saflaştırma 0,1 lt/dk su, 3 lt/dk gaz debisiyle yapılan denemede elde edilmiştir. Buna göre yeşil klasik fiber ile yapılan denemelerde saflaştırma verimi %87,6 olmuş 1.000 ppm olarak kolona giren H_2S, kolonu 124 ppm olarak terk etmiştir.

Yapılan denemelerde gaz debisi çok değişken olmadığından kolonda taşma gözlemlenmemiştir. Zira kolonda taşma olması demek o deney parametrelerinin uygun olmadığını göstermektedir.

Kolon denemelerinde su ile gazın etkileşime girme açısından saflaştırma kapasitesi bazı denemelerde beklenen düzeyde olmamıştır. Hatta bazı denemelerde örneğin 0,042 lt/dk ve 0,15 lt/dk su ile yapılan denemelerde gaz debisi arttıkça saflaştırma verimi düşüş göstermiştir. Bunun nedeni etkileşim süresinin yeteri kadar olmaması ve su ile gazın kütle transferi için ihtiyaçları olan yeterli etkileşim süresini kolon içerisinde bulamadan kolonu terk etmeleri olarak ifade edilebilir.

Denemeler sırasında dolgu kolonu sürekli olarak boşaltılıp bir temizlik yapılmamıştır. Her deneme sonrasında böyle bir temizlik yapılması bazı biyogaz-su

debilerindeki iki deneme arasında farklılığın olmasını ve/veya ani verim düşüşlerinin olmasına neden olmuş olabilir. Her deneme sonrasında kolonun temizlenmesi hem süre hem de maliyet açısından pek uygun gözükmemektedir. Diğer taraftan gerçek çalışma şartlarında da zaten her saflaştırma işlemi öncesi bu temizleme işlemini yapmak mümkün değildir.

Nemli olan biyogaz kurutma amaçlı şaşırtma plakalı kolondan geçirilmek suretiyle neminden ayrıştırılmıştır. Plakalı kolon nem alma işlemi için yeterli olmuştur.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında anaerobik fermantasyon süreci sonunda açığa çıkan biyogazın içerisindeki nem ve hidrojen sülfür gazının biyogazdan uzaklaştırılmasına yönelik çalışma gerçekleştirilmiştir. Günümüzde halihazırda bulunan saflaştırma teknolojileri için kimyasal gereksinim veya ilk yatırım ve işletme maliyetlerinin yüksek olması nedeniyle basit ve pratik bir metot olan su ile saflaştırma yöntemi ön plana çıkarmaktadır. Bu yöntemde hidrojen sülfürün suda çözünmesi prensibine dayanılarak giderim amaçlı su kullanılmıştır. Düşük maliyetli olması sebebiyle biyogazın enerji kaynağı olarak kullanım değerini arttırmak hedeflenmiştir.

Bu nedenden ötürü saflaştırılma işlemi için yeni bir dolgulu kolon tasarımı yapılıp, farklı biyogaz ve su debileri için denemeler yapılmıştır. Dolgu malzemesi için mevcut endüstriyel dolgu malzemelerinin yerine halihazırda kolaylıkla bulunabilen, maliyeti düşük, işletme kolaylığı sağlayan metal talaşı ve yeşil klasik fiber kullanılmıştır.

Kolon tasarımı yapıldıktan sonra ChemCAD programında elde edilen parametreler uyarınca denemeler yapılmıştır. Dolgulu kolonda karşıt akışlı olarak saflaştırma işlemine tabii tutulan biyogaz için elde edilen saflaştırma verimi için literatürde ki diğer çalışmalara yakın değerlere ulaşılmıştır.

Bu çalışma ticarileşmiş saflaştırma tesislerine alternatif düşük yatırım ve işletme maliyet avantajı sunan, düşük biyogaz kapasiteli tesislerde kolaylıkla uygulanabilir bir su ile absorpsiyon yöntemiyle saflaştırma tesisi modeli ortaya koymuştur. Bu model için gerekli ekipmanlar gerek pazarda kolayca bulunabilmeleri gerekse düşük maliyetleri nedeniyle tesis sahiplerinin tercih edebileceği bir saflaştırma metodu sunulmuştur.

Denemelerde kullanılan biyogaz metan, karbondioksit ve hidrojen sülfür gazlarından oluştuğu ve içerisinde başka kirletici bir gaz yada partikül içermediği için kolonda yada kolon dolgu malzemesinde herhangi bir tıkanıklık görülmemiştir. Dolayısıyla bazı denemelerde literatüre kıyasla yüksek saflaştırma verimi elde edilmiştir.

Diğer taraftan denemeler esnasında su debisi sabit tutulmuş, kolona girişteki biyogaz debisi arttırılmak suretiyle farklı çalışma koşulları denenmiştir. Sonuçlar uyarınca bazı denemelerde biyogaz debisi arttıkça saflaştırma veriminin düşüş gösterdiği tespit edilmiştir. Bu da literatürdeki diğer bazı çalışmalarda da tespit edilmiş bir husustur.

Kullanılan yöntem, kimyasal çözeltili bir yıkama sistemi olsaydı hidrojen sülfürün sodyum hidroksit ve/veya amonyak gibi bir çözelti ile etkileşime girmesi için belli bir süre kolon içinde beklemesi gerekmekteydi. Sadece suyun kullanıldığı sistemlerde kimyasal saflaştırmanın aksine bir reaksiyon gerçekleşmediği için yıkama kolonu içinde bekleme süresinin uzun olmasına gerek yoktur. Ayrıca bu gibi kimyasal çözeltinin kullanıldığı sistemlerde ayrıca pH'nın hangi değerde olduğu da bir diğer önemli parametredir. Zira su ile gerçekleştirilen yıkama sistemlerinde pH değerinin ani ve büyük değişimi söz konusu olmadığından denemeler sırasında pH açısından herhangi bir olumsuzluk yaşanmamıştır.

Yıkama kolonunda atomize olmuş veya küçük tane boyutlu su zerreciklerinin yıkama yaptıkları gaz molekülleri arasından geçecek kadar büyük olmaları ancak çok geniş yüzey alanı oluşturmayacak kadar da küçük olmaları kolonun saflaştırma verimini etkilemiştir. Bu sebeple metal talaşı (yeşil klasik fibere göre) arasında hava boşluklarının fazla olması nedeniyle daha etkin bir saflaştırma sağlamıştır.

Ayrıca suyun rahatlıkla tahliye olabilmesi için kolon altına suyun kolonu doldurmasına engel olacak uygun çapta bir boşaltma koyulmuştur. Bu sayede suyun kolon içine dolarak taşma yapması ve yıkamayı engellemesi önlenmiştir. Denemeler sırasında köpüklenme de görülmemiştir.

Denemeler oda sıcaklığında yapılmış olup benzeri bir çalışmanın farklı sıcaklıktaki su ile denenmesi saflaştırma verimini etkileyebilir. Bu sebeple farklı sıcaklıktaki su ile bu denemeler yapılırsa saflaştırma verim değişimi gözlemlenebilir. Bir diğer yıkama sıvısı ise atıksu arıtma tesislerinden elde edilebilecek su olabilir. Bununla ilgili literatürde çok fazla çalışma olmaması nedeniyle kolonda şebeke suyu yerine atıksu arıtma suyunun kullanımı söz konusu olabilir. Ayrıca farklı kolon malzemeleri denenmesi, farklı kolon ölçülerinin ve farklı biyogaz ve su debilerinin denenmesi daha sonra yapılacak olası çalışmalara esas teşkil edebilir.

KAYNAKLAR

[1] World Energy Council (WEC) Türk Milli Komitesi, Enerji Raporu 2012, http://www.dektmk.org.tr/upresimler/enerjirapor2012.pdf, (Ziyaret tarihi: 9 Eylül 2013)

[2] Kaya D., Tırıs M., Yaldız O., Saraç H. İ., Ekinci K., Koçar G., Karaman N., Ayan E., Saraç M., Bitkisel ve Hayvansal Atıklardan Biyogaz Üretimi ve Entegre Enerji Üretim Sisteminde Kullanımı (Biyogaz) Projesi, *Mühendis ve Makine*, 2009, **593**, 1-14.

[3] Nozic M., Removal Of Carbon Dioxide From Biogas, PhD Thesis, Lund University, Department of Chemical Engineering, Lund University Press, 2006, 112-153.

[4] Petersson A., Wellinger A., Upgrading and Utilisation of Biogas, *IEA Bioenergy, Task 24- Energy from Biological Conversion of Organic Waste*, Report, 15-18, 2009.

[5] Favre E., Bounaceur R., Roizard D., Biogas, Membranes and Carbon Dioxide Capture, *Journal of Membrane Science*, 2009, **328**, 11–14.

[6] Frare L. M., Bortoleto R. M., Mufalo A. N., Pereira. L., Gimenes M., Optimum Liquid/Gas Ratio Determination for Removing H_2S From Biogas Using Fe-Edta Solution, , *Environmental Pollution*, 2004, **139**, 227–236.

[7] Kapdi S. S., Vijay V. K., Rajesh S. K., Prasad R., Biogas Scrubbing, Compression and Storage: Perspective and Prospectus In Indian Context, *Renewable Energy*, 2005, **3**, 1195-1202.

[8] Eriksson P., Olsson M., The Potential of Biogas as Vehicle Fuel in Europe A Technological Innovation Systems Analysis of the Emerging Bio-Methane Technology, *Department of Energy and Environment Division of Environmental System Analysis, Chalmers University of Technology*, Report No. 6, 2007.

[9] Börjesson P., Mattiasson B., Biogas As a Resource-Efficient Vehicle Fuel, *Trends Biotechnology*, 2007, **26**, 7-13.

[10] Pipatmanomai S., Kaewluan S., Vitidsant T., Economic Assessment of Biogas-to- Electricity Generation System with H_2S Removal by Activated Carbon in Small Pig Farm, *Applied Energy*, 2009, **86**, 669–674.

[11] Persson M., Jönsson O., Wellinger A., Biogas Upgrading to Vehicle Fuel Standards and Grid Injection, *IEA Task 37 Report, 2006*

[12] Persson M., Evaluation of Biogas Upgrading Technologies, *SCG 142 Report, Swedish Gas Centre,* 2003.

[13] Deublein D., Steinhauser A., *Biogas from Waste and Renewable Resources, An Introduction*, Wiley Publishing., 2008.

[14] Pagella C., Silvestri P., De Faveri D. M, Hydrogen Sulphide, *Biochemical Engineering Quarterly*, 1996, **10**, 165-174.

[15] Biogas as a Road Transport Fuel, *National Society for Clean Air and Environmental Protection (NSCA) Report*, 44 Grand Parade Brighton, UK, 2006.

[16] Lantz M., Svensson M., Björnsson L., Börjesson P., The Prospects For an Expansion of Biogas Systems in Sweden-Incentives, Barriers and Potentials, *Energy Policy*, 2007, **35**, 1830-1843.

[17] Prassl H., Biogas Purification and Assessment of the Natural Gas Grid in Southern and Eastern Europe, *Biogas for Eastern Europe Report, EIE/07/2014*, 2008.

[18] Syed M., Soreanu G., Falletta P., Béland M., Removal of Hydrogen Sulphide From Gas Streams Using Biological Processes-A review, *Wastewater Technology Centre*, Environment Canada, 2007.

[19] Hagen M., Polman E., Myken A., Jensen J., Jönsson O., Dahl A., Adding Gas from Biomass to the Gas Grid, *SGC* 118 *Report*, *Swedish Gas Centre*, 2001.

[20] Yuan W., Bandosz T. J., Removal of Hydrogen Sulphide from Biogas on Sludge-Derived Adsorbents, *Fuel*, 2007, **86**, 2736–2746.

[21] Halldórsson B., Experience of Landfill Gas Upgrading to Vehicle Fuel, *Nordic Biogas Conference*, Helsinki, Finland, 8-9 Feebruary 2006.

[22] Kayhanian, M., D. J. Hills, Membrane Purification of Anaerobic Digester Gas, *Biological Wastes*, 1988, **23**, 1-15.

[23] Soreanu G., Be´ land M., Falletta P., Edmonson K., Seto P., Laboratory Pilot Scale Study for H_2s Removal From Biogas In an Anoxic Biotrickling Filter, *Water Science and Technology*, 2008, **57**,114.

[24] Çengel Y. A., Boles M., *Termodinamik: Mühendislik Yaklaşımıyla*, Güven Yayınları, 5. Baskı, 2012.

[25] Kohl A., Nielsen R. *Gas Purification*, 5th ed., Gulf Publishing Company, Houston, 1997.

[26] Tynell Å., Microbial Growth on Pall-rings - A Problem when Upgrading Biogas with the Technique Absorption with Water Wash, *Appl Biochem Biotechnol.*, 2007, **141**, 299-319.

[27] Hullu J. de Maassen J.I.W. van Meel P.A., Shazad S., Vaessen J.M.P., Comparing Different Biogas Upgrading Techniques Interim Report, *DMT, Eindhoven University of Technology*, 2008.

[28] Huertas J.I., Giraldo N., Izquierdo S., Removal of H_2S and CO_2 from Biogas by Amine Absorption Automotive Engineering Research Center, 2011, CIMA of Tecnologico de Monterrey, Mexico, http://cdn.intechopen.com/pdfs/22869.pdf, (Ziyaret tarihi: 5 Ocak 2014)

[29] Schomaker A. M., Boerboom A. M., Pfeifer. A. E., Anaerobic Digestion of Agro-Industrial Wastes: Information Networks Technical Summary on Gas Treatment, *AD-NETT Project Fair*, 2000.

[30] Rasi S., Lantela J., Veijanen A., Rintala J., Landfill Gas Upgrading With Counter current Water Wash, *Waste Management*, 2007, **28**, 1528–1534.

[31] Horikawa M. S., Rossi F., Gimenes M. L., Costa C. M. M., da Silva M. G. C., Chemical Absorption of H_2S For Biogas Purification, *Brazilian of Chemical Engineering*, 2004, **21**, 3-7.

[32] Kwang J. O., Donguk K., In-Hwa L. Carbon Dioxide Utilization for Plant Growth in Electric Power Generation by Micro Gas Turbine, *Environmental Pollution*, 1998, **99**, 45-49.

[33] Nishimura S., Yoda M., Removal of Hydrogen Sulphide from an Anaerobic Biogas Using a Bio-Scrubber, *Water Science and Technology*, 1997, **36**, 349-356.

[34] Zicari M., Removal of Hydrogen Sulphide From Biogas Using Cow-Manure Compost, Master Thesis, Cornell University, Faculty of the Graduate School, New York, 2003.

[35] Prasl H., Biogas Purification and Assessment of The Natural Gas Grid in Southern and Eastern Europe, *Deliverable Issues 2.5*, Big-East Project Report, Austria, 2008.

[36] Wei-Chih L., Yu-Pei C., Ching-Ping T., Pilot-Scale Chemical–Biological System for Efficient H_2S Removal from Biogas, *Bio-resource Technology*, 2013, **135**, 283–291.

[37] Gunther L., Purification of Biomethane Using Pressureless Purification for The Production of Biomethane and Carbon Dioxide, 2007, *DGE GmbH Presentation*,http://www.dgewittenberg.com/english/vortraege/DGE%20Fachtagung%20WB%202006%20teil1-EN.pdf (Ziyaret tarihi: 10 Mart 2014)

[38] Rasi S., Lantela J., Veijanen A., Rintala J., Landfill Gas Upgrading With Pilot-Scale Water Scrubber: Performance Assessment with Absorption Water Recycling, *Applied Energy*, 2012, **92**, 307-314.

[39] Rasi S., Lantela J., Veijanen A., Rintala J., Upgrading Landfill Gas Using a High Pressure Water Absorption Proves, *Fuel*, 2014, **115**, 593-543.

[40] Lien C. C., Lin J., L., Ting C., H., Water Scrubbing for Removal of Hydrogen Sulphide (H_2S) In Biogas From Hof Farms, *Agricultural Chemistry and Environment*, 2014, **3**, 1-6.

[41] Bortoluzzi G., Gatti M., Sogni A., Consonni S., Biomethane Production From Agricultural Resources in the Italian Scenario: Techo-Economic Analysis of Water Wash, *Chemical Engineering Transactions*, 2014, **37**, 259-264.

[42] Joseph G., Beachler D., S., Scrubber Systems Operation Review, *Self Instructional Manual Apti Course Si: 412c Second Edition*, North Carolina State University, 25-62, 1998.

[43] Kolev N., Packed Bed Columns for Absorption, Desorption, Rectification and Direct Heat Transfer, First edition, *Elsevier B.V.*, 2006, **95**, 110-119.

[44] Warren K., H., A Techno-Economic Comparison of Biogas Upgrading Technologies in Europe, Master Thesis, University of Jyväskylä, Engineering Department, Jyväskylä 2011.

[45] Bauer F., Hulteberg C., Persson T., Tamm D., Biogas Upgrading Review of Commercial Technologies, *SGC Report*, 2013.

[46] Akpınar K., E., Deneysel Çalışmalardaki Hata Analizine Bir Örnek: Kurutma Deneylerindeki Hata Analizi, *Mühendis ve Makina*, 2006, **46**(540), 25-29.

[47] Moffat R. J., Describing the Uncertainties in Experimental Results, *Experimental Thermal and Fluid Science*, 1988, **1**, 3-17.

[48] Holman J. P., *Experimental Methods for Engineers*, McGraw-Hill Book Company, US, 1971.

KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

[1] Canka Kılıç F., Sapmaz S., Kaya D., Eyidogan M., Coban V., **Cagman S**., Energy Conservation and Efficiency Increasing Studies in an Industrial Boiler, *International Energy and Security Congress*, Kocaeli, Türkiye, 23-24 September 2014.

[2] **Cagman S**., Coban V., Eyidogan M., Kaya D., Investigation of Municipal Waste Water Treatment Plant Sludge's Usage in Energy Production, *Life Science J*., 2014, **11**(2), 186-190.

[3] Kaya D., Eyidogan M., Canka Kılıç F., Cay Y., **Cagman S**., Coban V., Energy Saving and Emission Reduction Opportunities in Mixed-Fueled Industrial Boilers, *Environmental Progress & Sustainable Energy*, Wiley Online Library, 2014, **33**(4), 1350-1356

[4] Coban V., Sarac H. İ., Kaya D., Eyidogan M., **Cagman S**., Effects of Various Nitrogen Rates to Biogas Production Yield in Anaerobic Digestion of Only Chicken Manure, *Life Sci J,* 2014, **11**(2), 186-190.

[5] Coban V., **Cagman S**., Eyidogan M., Kaya D., The Feasibility of Biogas Plants from Poultry Manure in Turkey, *Jokull Jurnal*, 2014, **64**(2), 449-576.

[6] Kaya D., Öztürk H. H., Eyidoğan M., Çoban V., **Çağman S.**, Biyogaz Üretim Teknolojisi, *I. Ulusal Kompost ve Biyogaz Çalıştayı,* Antalya, 11-14 Nisan 2013.

[7] Çoban, V., Eyidoğan M., **Çağman S.**, Kaya D., Tavuk Gübresinden Biyogaz Üretim Tesislerinin Fizibilitesi, *4. Uluslararası Atıktan Enerji Sempozyumu (IWES)*, İstanbul, 15-16 Kasım 2012.

[8] **Çağman S.**, Saraç H. İ., Kaya D., Çelik C., Yağmur E. A., Çoban V., Tırıs M., Akgün F., Biyogazın Saflaştırılması: H_2S ve Nemin Biyogazdan Uzaklaştırılması, *18. Ulusal Isı Bilimi ve Tekniği Kongresi*, Zonguldak, Türkiye, 7-10 Eylül 2011.

[9] Çoban V., Kaya D., **Çağman S**., Yağmur A., Tırıs M., Akgün F., Evsel Kaynaklı Arıtma Çamurlarının Biyogaz Üretiminde Kullanımının Değerlendirilmesi Bölüm-1, *Atık Teknolojileri Dergisi*, 2010, **8**, 53-54.

[10] Kaya, D., Çoban, V., **Çağman S**., Eyidoğan, M., Biyogaz Teknolojisi, *Kocaeli Enerji Günleri*, Kocaeli, Türkiye, 17-18 Nisan 2010.

[11] Çoban, V., Kaya, D., **Çağman, S**., Yağmur, A., Tırıs, M., Akgün, F., Evsel Kaynaklı Arıtma Çamurlarının Biyogaz Üretiminde Kullanımının Değerlendirilmesi, *16. Uluslararası Enerji ve Çevre Fuarı ve Konferansı (ICCI 2010),* İstanbul, Türkiye, 12-14 Mayıs 2010.

[12] Kaya D., **Çağman S**., Çoban V., Yağmur A., TÜBİTAK Kocaeli Pilot Biyogaz Santralinin Türkiye'de Yaygınlaştırılabilirliği, *Organik Atıklardan Kompost ve Yenilebilir Enerji Üretimi & Kompostun Kullanım Alanları Çalıştayı,* İstanbul, 8-9 Haziran 2010.

[13] Kaya, D., Çoban, V., Eyidoğan, M., **Çağman, S.**, Yağmur, A., Akgün, F., Tırıs, M. Biyogaz Üretim ve Enerji Dönüşüm Teknolojileri, *Atık Teknolojileri Dergisi*, 2009, **3**, 42-51.

[14] Kaya, D., Eyidogan, M., Çoban, V., **Çağman, S**., Aydoner, C., Tırıs, M. Türkiye'nin Hayvansal Atık Kaynaklı Biyogaz Potansiyeli ve Ekonomisi, *15. Uluslararası Enerji ve Çevre Fuarı ve Konferansı (ICCI 2009),* İstanbul, Türkiye, 13-15 Mayıs 2009.

[15] Kaya D., **Çağman S.**, Eyidoğan M., Aydoner C., Çoban V., Tırıs M.,Türkiye'nin Hayvansal Atık Kaynaklı Biyogaz Potansiyeli ve Ekonomisi, *Atık Teknolojileri Dergisi*, 2009, **1,** 48-51.

[16] Kaya, D., **Çağman, S**., Çoban, V., Yağmur, A., Eyidoğan, M., Akgün, F., Tırıs, M. Kuru Fermantasyon Teknolojisi ile Biyogaz Üretimi, *Uluslararası Atıktan Enerji Sempozyumu (IWES),* İstanbul, Türkiye, 12-13 Kasım 2009.

ÖZGEÇMİŞ

1979 yılında İzmit Kocaeli'nde doğdu. İlköğretimini Ulugazi İlkokulu'nda, orta ve lise eğitimini ise Kocaeli Anadolu Lisesi'nde tamamladı. 1998-2002 yılları arasında yılında Uludağ Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Makine Mühendisliği Bölümü'nde lisans eğitimini tamamladı. 2002-2004 yılları arasında Manchester İngiltere'de yaşadı. Burada Manchester Metropolitan University'de İşletme Yüksek Lisans derecesini tamamladı. 2005-2007 yılları arasında Tempa Pano San. ve Tic. A.Ş'de üretim ve ihracat sorumlusu olarak görev aldı. 2007-2012 yılları arasında TÜBİTAK-Marmara Araştırma Merkezi'nde Uzman Araştırmacı olarak çalıştı. Eylül 2012 tarihinde Karabük Üniversitesi Endüstri Mühendisliği bölümünde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaya başladı ve bu görevini halen sürdürmektedir. Evli ve iki çocuk babası olan yazar, iyi derecede İngilizce bilgisine sahiptir.